



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 329 670 B1

⑩ DE 37 88 962 T 2

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 07 C 69/34

C 07 C 69/52
C 07 C 69/76
C 07 C 47/20
C 07 C 45/50
C 07 C 29/14
C 07 C 31/02
C 07 C 31/125
B 01 F 17/00

DE 37 88 962 T 2

| | | |
|----|---|----------------|
| ②1 | Deutsches Aktenzeichen: | 37 88 962.1 |
| ⑧6 | PCT-Aktenzeichen: | PCT/US87/02538 |
| ⑧6 | Europäisches Aktenzeichen: | 87 906 897.1 |
| ⑧7 | PCT-Veröffentlichungs-Nr.: | WO 88/02360 |
| ⑧6 | PCT-Anmeldetag: | 2. 10. 87 |
| ⑧7 | Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: | 7. 4. 88 |
| ⑧7 | Erstveröffentlichung durch das EPA: | 30. 8. 89 |
| ⑧7 | Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: | 26. 1. 94 |
| ④7 | Veröffentlichungstag im Patentblatt: | 23. 6. 94 |

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

03.10.86 US 914802

⑦3 Patentinhaber:

Exxon Research and Engineering Co., Florham Park,
N.J., US

⑦4 Vertreter:

Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,
Dipl.-Ing.; von Kameke, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH
Dr.sc.techn.; Both, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; van
Heesch, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gross, U.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Stürken, J., Dipl.-Biol.;
Ahme, J., Dipl.-Phys.Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 22607
Hamburg

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, LU, NL, SE

⑦2 Erfinder:

OSWALD, Alexis, A., Annandale, NJ 08801, US;
BHATIA, Ram, N., Baton Rouge, LA 70816, US;
GLIVICKY, Alexandr, P., Sarnia, Ontario N7T 2L3,
CA; MOZELESKI, Edmund, J., Califon, NJ 07830, US;
HOOTON, John, R., Baton Rouge, LA 70817, US;
BRUEGGEMAN, Barry, G., Baton Rouge, LA 70815,
US; SMITH, Charles, M., Baton Rouge, LA 70816, US

BEST AVAILABLE COPY

⑤4 VERFAHREN ZUR HYDFROFORMYLIERUNG VON SCHWEFELHALTIGEN KRACKRÜCKSTÄNDEN UND DABEI
ERHALTENE PRODUKTE.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das
erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und
zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist
(Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht
worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 37 88 962 T 2

Diese Erfindung liefert ein katalytisches Verfahren zur Hydroformylierung bestimmter olefinischer, schwefelhaltiger, thermisch gecrackter Erdöldestillate, die zu niedrigen Preisen leicht erhältlich sind, um bestimmte wünschenswerte semilineare Aldehyde und Alkohole herzustellen, indem die Olefinkomponenten mit CO und H₂ umgesetzt werden. Die Katalysatoren sind vorzugsweise gelöste Übergangsmetallcarbonylkomplexe. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind Kobalt- und Rhodiumcarbonylhydridkomplexe, in denen einige der Carbonylliganden durch dreiwertige Phosphorliganden ersetzt worden sind. Ein bevorzugtes Einsatzmaterial wird durch das thermische Cracken von Vakuumrückständen bei hoher Temperatur, insbesondere durch Fluidkoken oder Flexikoken hergestellt.

Ein Aspekt der Offenbarung ist eine Beschreibung der Typen und Strukturen der Verbindungen, die durch thermisches Cracken von Erdölrückständen hergestellt worden sind. Die durch Cracken von Vakuumrückständen in Fließbettverfahren erzeugten Naphtha- und Gasöldestillatfraktionen wurden durch eine Kombination von hochauflösender Kapillargaschromatographie, Massenspektroskopie und Kernresonanzspektroskopie untersucht. Die verschiedenen Typen von Olefinreaktanten und die potentiellen Schwefelbindungsinhibitoren wurden besonders analysiert. Die Verteilung der Schwefelverbindungskomponenten in den Destillationseinsatzmaterialien wurde unter Verwendung eines schwefelspezifischen Detektors analysiert.

Ein weiterer Aspekt der Offenbarung ist die Korrelation der Strukturen der 1-n-Olefin- und der linearen innenständigen Olefinreaktantkomponenten des Einsatzmaterials und der verschiedenen Typen von verwendeten Übergangsmetallkomplekkatalysatoren mit den einzigartigen Strukturen der semilinearen Aldehyd- und Alkoholprodukte.

Die mit Kobaltcarbonylkomplex katalysierte Hochdruck-Hydroformylierung von C₁₀- bis C₁₅-Naphtha- und Gasöldestillatfraktionen und die resultierenden Aldehydproduktmischungen, die zum größten Teil aus den entsprechenden n-Aldehyden, 2-Methylver-

zweigten Aldehyden und 2-substituierten (Ethyl und höheren n-Alkyl)-aldehyden bestehen, sind speziell beschrieben. Die Spuren von Schwefel enthaltenden Komponenten der Aldehyde und deren Alkoholderivate wurden auch durch schwefelspezifische Gaschromatographie untersucht.

Ein weiterer Aspekt der Offenbarung ist die Beschreibung der Reaktionen der vorliegenden Aldehyd- und Alkoholprodukte. Die zu den Phthalatester-Weichmachern mit einzigartigen Eigenschaften führende Veresterung der Alkohole wird besonders diskutiert. Ethoxylierte Tensidderivate der Alkohole sind auch in etlichen Einzelheiten beschrieben.

Der Stand der Technik im Vergleich mit der vorliegenden Erfindung

Die Hydroformylierung ist eine wohlbekannte Reaktion zur Umwandlung von reinen Olefinströmen mit CO und H₂ zu Aldehyden, ist aber noch nicht allgemein zur Anwendung auf verdünnte Olefinströme wie Erdöldestillate vorgeschlagen worden, die hohe Konzentrationen an Schwefelverbindungen und etwas Stickstoffverbindungen enthalten. Ströme, die diese schwefel- und stickstoffhaltigen Verunreinigungen enthalten, sind als ungeeignete Einsatzmaterialien für die Hydroformylierung betrachtet worden.

Vorhandene Olefineinsatzmaterialien für die Hydroformylierung sind hauptsächlich Propylen und dessen Oligomere plus Ethylenoligomere. Die von Propylenoligomeren und Propylen/Butylen-Copolymeren abgeleiteten C₇- bis C₁₃-Alkohole sind im allgemeinen hochverzweigt. Im Kontrast dazu sind die von Ethylenoligomeren abgeleiteten C₉- bis C₁₅-Alkohole hochlinear. Beide Typen von höheren Alkoholen sind weitverbreitet verwendete Zwischenprodukte bei der Herstellung von Weichmacherestern und ethoxylierten Tensiden. Für die meisten Anwendungen sind lineare oder semilineare Alkoholzwischenprodukte bevorzugt. Die Ethylenoligomereinsatzmaterialien für die Produktion linearer Alkohole sind allerdings wesentlich teurer als die von C₃/C₄-Olefinen abgeleiteten verzweigten Olefineinsatzmaterialien.

Als Teil der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß thermisch gecrackte Erdöldestillate, insbesondere solche, die aus Rückstandbrennstofföl durch Fluidkoken oder Flexikoken erzeugt wurden, unerwarteterweise größere Mengen an linearen Olefinen enthielten. Diese Olefine werden in Ihrem Wert unter den Destillatbrennstoffkosten bewertet, weil solche gecrackten Destillate hohe Konzentrationen an Schwefelverbindungen aufweisen und umfassend hydriert werden müssen, bevor sie als Destillatbrennstoffe verwendet werden können. Die Olefinkomponenten werden während solcher Hydrierungen in Paraffine umgewandelt.

Außerdem wurde in der vorliegenden Erfindung gefunden, daß die Schwefelverbindungen in solchen thermisch gecrackten Erdöldestillaten meistens harmlose aromatische Verbindungen von Thiophentyp anstelle der katalysatorhemmenden Mercaptane sind. Dieser Fund führte zur Entdeckung des vorliegenden Hydroformylierungsverfahrens, bei dem die linearen und leicht verzweigten Olefinkomponenten aus thermisch gecrackten Erdöldestillaten, die Schwefelverbindungen enthalten, mit CO und H₂ unter Bildung semilinearer Aldehyde und Alkohole umgesetzt werden.

Wenn solche Olefinkomponenten mit CO/H₂ in Gegenwart von Kobaltcarbonylkomplexbkatalysatoren bei hohem Druck umgesetzt wurden, waren die überwiegenden Aldehydprodukte n-Aldehyde, 2-Methyl- und 3-Methyl-substituierte Aldehyde, 2-Ethyl- und mit höherem Alkyl substituierte Aldehyde, in der Reihenfolge abnehmender Konzentrationen.

So erzeugt das vorliegende Verfahren neuartige, sehr begehrte, semilineare chemische Zwischenstufen zu niedrigen Kosten. Aufgrund der einzigartigen Olefinzusammensetzung der vorliegenden gecrackten Destillateinsatzmaterialien kann eine solche einzigartige Mischung von Verbindungen nicht nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Wenn thermisch gecrackte Erdölrückstände des Naphtha-Destillationsbereichs verwendet wurden, wurde es besonders vorteilhaft gefunden, eng siedende, an einem speziellen 1-n-Olefin reiche Destillate zu verwenden. Solche Destillate enthalten zum größten Teil Verbindungen mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen

pro Molekül. Es wurde gefunden, daß sie an 2-Methyl-1-olefin und linearen innenständigen Olefinen angereichert sind. Sie weisen wesentlich geringere Konzentrationen an aromatischem Kohlenwasserstoff und Thiophenschwefel im Vergleich zu dem breiten Naphthaeinsatzmaterial auf. Sie liefern außerdem Hydroformulierungsprodukte von linearerem Charakter als Destillateinsatzmaterialien aus einem breiten Schnitt.

Das erfindungsgemäße Verfahren verwendet gecrackte Erdöldestillate mit durchschnittlich 10 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Molekül. Im Gegensatz zu aus der Oligomerisierung von C_3/C_4 -Olefinen erzeugten verzweigten Olefinen mit höherem Molekulargewicht sind diese Gasöle überraschend reaktive Einsatzmaterialien für Hydroformylierungen ohne Vorbehandlung.

Eine Gruppe bevorzugter thermisch gecrackter Destillate, bisher nicht als Einsatzmaterial für eine Hydroformylierung angesehen, umfaßt Naphtha- und Gasölfraktionen, die in fluidisierten Kokeranlagen hergestellt worden sind. Integrierte fluidisierte Verkokungsverfahren wie Fluidkoken oder Flexikoken stellen ein hervorragendes Raffinerieverfahren zur Umwandlung von Rückstandsbrennstofföl dar. Die thermische Crackstufe von Fluidkoken und Flexikoken ist identisch. Fluidkoken verwendet allerdings den mit dem Kokerdestillat hergestellten Koksrückstand nicht, während Flexikoken das Koks-Nebenprodukt zur Herstellung von Gas mit niedrigem Heizwert verwendet. Eine Diskussion dieser Verfahren finden sich in US-A-2 813 916, US-A-2 905 629, US-A-2 905 733, US-A-3 661 543, US-A-3 816 084, US-A-4 055 484 und US-A-4 497 705, auf die hier Bezug genommen wird.

Die bevorzugten Fluidverkokungs- und Flexiverkokungsverfahren sind thermische Crackverfahrensweisen mit niedriger Schärfe. Niedrige Schärfe wird üblicherweise erreicht, indem die Temperatur relativ niedrig im Bereich von 482 bis 538°C (900 bis 1 000°F) gehalten wird, während eine lange Verweilzeit, d. h. Kontaktzeit, von etwa 20 bis 60 Sekunden verwendet wird. Alternativ kann eine niedrige Schärfe unter Verwendung hoher Temperaturen in der Größenordnung von 538 bis 705°C (1 000 bis 1 300°F) und Kontaktzeiten von weniger als 5 Sekunden erreicht werden.

Bei der Betriebsweise mit langen Verweilzeiten können zusätzliche Mengen der gewünschten Olefinkomponenten hergestellt werden, indem die schweren Gasöl-Destillationsprodukte erneut in die Crackleitung eingespritzt werden.

Die Rückstandsbrennstofföleinsatzmaterialien für die obigen Verkokungsverfahren sind üblicherweise Vakuumrückstände, die übrigbleiben, nachdem das meiste des Rohöls durch Raffineriedestillationsverfahren entfernt worden ist. So besitzen diese Rückstände typischerweise Siedepunkte oberhalb von 565°C (1 050°F) und haben Conradson-Kohlenstoffgehalte von über 15 %. Diese Rückstände enthalten die meisten der unerwünschten Komponenten des Rohöls, d. h. Schwefel- und Stickstoffverbindungen und Metallkomplexe. Beim Verkoken landet viel von dem Schwefel im Destillationsprodukt. Als Resultat des thermischen Crackens bei hoher Temperatur werden außerdem größere Mengen an olefinischen Komponenten gebildet und werden überwiegende Bestandteile solcher Destillate. Trotz ihres hohen Monoolefingehalts wurden solche Destillate wegen ihres hohen Gehaltes an Schwefel und konjugiertem Diolefin im allgemeinen nicht als Hydroformylierungseinsatzmaterialien betrachtet.

Weitere Einsatzmaterialien für Verkoken vom Rückstandsbrennstofföltyp werden aus schweren Asphaltölen und Teersänden hergestellt. Die durch thermisches Cracken von schwerem Teeröl hergestellten hocholefinischen Destillate sind geeignete Einsatzmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren. Ein besonders attraktives Einsatzmaterial wird durch das Verkoken von Cold Lake- oder Athabasca-Teersand-Ölrückständen ohne vorherige Entfernung der Schwefelverbindungen hergestellt.

Obwohl aus dem thermischen Cracken von Rückstandsöl bei hohen Temperaturen resultierende Koker-Naphtha- und -gasöldestillate als solche hydroformyliert werden können, ist deren weitere Fraktionierung bevorzugt. Dies führt zu Einsatzmaterialien mit verbesserten Hydroformylierungsverfahrenscharakteristika, die zu hervorragenden Aldehyd- und Alkoholprodukten führen.

Die Aldehyd- und Alkoholprodukte des vorliegenden Hydroformylierungsverfahrens enthalten 20 Gew.% oder mehr lineares, d. h. n-Isomer. Die bevorzugten Produkte enthalten 20 bis 50 % n-Isomere, 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigte Verbindungen und 3 bis 15 % 3-Methyl-verzweigte Verbindungen. 2-Ethyl- und höhere 2-Alkyl-verzweigte Verbindungen repräsentieren einen weiteren signifikanten Typ von Bestandteilen. Die restlichen Bestandteile sind aus einfach verzweigten Aldehyden oder Alkoholen mit geringeren Mengen an zweifach verzweigten Aldehyden oder Alkoholen zusammengesetzt. Die mittlere Anzahl der Alkylverzweigungen pro Produktmolekül ist weniger als 1. So haben die Produkte einen einzigartig verzweigten semilinearen Charakter. Sie werden als neuartige Produkte betrachtet und bilden weitere Ausführungsformen der Erfindung.

Die erfindungsgemäßen semilinearen Alkoholprodukte sind attraktive Zwischenstufen für Weichmacher- und Tensidprodukte. Die Eigenschaften dieser Produkte hängen in kritischer Weise von dem Verzweigungsgrad der Alkoholz Zwischenstufen ab. Die Dialkylphthalat-Weichmacher zeigten eine wünschenswerte Kombination von Tieftemperatureigenschaften und Hitzebeständigkeit. Die Tenside aus ethoxyliertem Alkohol besaßen hervorragende Benetzungseigenschaften. Tensid- und Weichmacherderivate dieser semilinearen Alkohole bilden weitere Ausführungsformen dieser Erfindung.

Obwohl Schwefelverbindungen im allgemeinen als Katalysatorinhibitoren betrachtet wurden, ist die Herstellung von Alkoholen oder Aldehyden über die Hydroformylierung der olefinischen Komponenten einiger Raffinerieströme vorher schon vorgeschlagen worden. Beispielsweise lehrt US-A-4 454 353 von Oswald et al., erteilt am 12. Juni 1984, die Verwendung von Tri(kohlenwasserstoff)silylsubstituierten Diarylphosphin-Übergangsmetall-Carbonylhydridkomplex-Hydroformylierungskatalysatoren mit "Raffinerieströmen von Olefinen, die Paraffin-Nebenprodukte wie C₁- bis C₂₀-Paraffine enthalten..".

Haag und Whitehurst in US-A-4 098 727 und US-A-4 487 972 offenbaren die Herstellung von Aldehyden und Alkoholen über die

Hydroformylierung olefinischer Ströme in Gegenwart von unlöslichen, polymerverankerten Komplexen von Gruppe VIII-Metallen mit Stickstoff-, Schwefel-, Phosphin- und Arsinliganden. Beispiel 32 zeigt die Hydroformylierung eines gecrackten Benzineinsatzmaterials, das 230 ppm Schwefel enthält, in Gegenwart eines an ein Styrol-Divinylbenzol gebundenen Rhodium-Aminkomplexes.

Das in US-A-4 417 973 von Angevine et al. offenbarte Verfahren dient zur "Veredelung" verschiedener geradkettiger olefinhaltiger Einsatzmaterialien wie Schieferöl, FCC-leichtem Cyclusöl und Kokerflüssigkeiten zu verzweigten Paraffinen. Das Verfahren beinhaltet die aufeinanderfolgenden Stufen der Hydroformylierung und Wasserstoffbehandlung/Wasserstoffreduktion, vorzugsweise in Gegenwart von heterogenen trägergestützten Co/Mo-Katalysatoren. Die Reaktionsprodukte der Hydroformylierungsstufe wurden weder getrennt noch identifiziert. Die Endprodukte sind verzweigte Paraffine. Die Schwefelgehalte der verschiedenen Einsatzmaterialien sind in den Beispielen mit 0,29 bis 1,33 Gew.% angegeben.

Weitere Offenbarungen, die die Verwendung von homogenen Katalysatoren auf Kobaltbasis diskutieren, sind bekannt.

Beispielsweise lehrt eine Reihe von Schriftstücken von Marko et al. die Umsetzung von Dikobaltoctacarbonyl, einem Hydroformylierungskatalysatorvorläufer, mit elementarem Schwefel und organischen Schwefelverbindungen. Verschiedene schwefelhaltige Kobaltkomplexe wurden isoliert. Die Umsetzungen mit Schwefel führten zu $[\text{Co}_2\text{S}(\text{CO})]_n$ und $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$. Siehe Chem. Ber. 94, 847-850 (1961); Chem. Ind. 1491-1492 (1961), Chem. Ber. 96, 955-964 (1963). Schwefelwasserstoff soll unter Bildung der gleichen Komplexe reagieren. Mercaptane und Disulfide führen hauptsächlich zu Sulfidderivaten von Kobalt-trimeren und -tetrameren. Marko et. al. konstatieren, daß unter Hydroformylierungsbedingungen alle diese Komplexe in katalytisch inaktives Kobaltsulfid überführt werden [Chem. Ber., 97, 926-933 (1964)]. Kobalt-thioetherkomplexe sollen entweder inaktiv oder weniger aktiv bei der Hydroformylierung sein als nicht substituiertes Kobaltoctacarbonyl [Acta Chim. Sci. Hung., 59, 389-396 (1969)].

Eine weitere Reihe von Schriftstücken von Marko und Mitarbeitern beschreibt die Hydroformylierung/Hydrierung von in ge-cracktem Benzin vorhandenen C_6/C_8 -Olefinen. Die Schriftstücke beschreiben ein Verfahren zur Umwandlung einer schwefelhaltigen C_7 -Fraktion eines ge-crackten Benzins unter Verwendung eines 1:2-Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid bei 20°C unter 300 bar (4 409 psi) Druck unter Bildung von 85 % Octylalkohol, einem Zwischenprodukt für Dioctylphthalatweichmacher, mit Bildung von 10 % höher siedendem Nebenprodukt (J. Berty, E. Oltay und L. Marko, Chem. Tech., (Berlin) 9, 283-286 (1957); M. Freund, L. Marko und J. Laky, Acta Chem. Acad. Sci. Hung., 31, 7-84 (1962)). Unter diesen Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Cyclohexen als Modellolefin wurde gefunden, daß Ethylmercaptan und Diethyldisulfid sogar in kleinen Mengen starke Inhibitoren der Hydroformylierung waren, während Diethylsulfid und Thio-phen in molaren Konzentrationen von bis zu dem zehnfachen des Kobalts keine Auswirkungen hatten [L. Marko, Proc. Symp. Coordn. Chem. Tihany, Hungary, 271-279, (1964)]. Ähnliche, aber ausgeprägtere Effekte auf die Hydrierung von Aldehydzwischenstufen zu Alkoholen wurden beobachtet [J. Laky, P. Szabo und L. Marko, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 46, 247-254 (1965)]. Schwefelhaltige Kobalttrimere, z. B. mit der Formel $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{S}$ und $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{S})(\text{SR})$ wurden als Zwischenstufen bei der Umwandlung von aktivem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in lösliches inaktives CoS postuliert [L. Marko und M. Freund, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 57, 445-451 (1968)].

Russische Forscher, insbesondere Rudkovskii und Mitarbeiter, veröffentlichten ebenfalls eine Reihe von Artikeln über die Hydroformylierung von Olefinkomponenten in Erdöldestillaten mit Dicobaltoctacarbonylkatalysator. Diese Destillate wurden nicht chemisch charakterisiert. Ein Schriftstück beschreibt die Herstellung von C_{11} - bis C_{17} -Alkoholen aus hochsiedenden Destillatfraktionen aus dem Kontaktkoken. Das Verfahren beinhaltet Hydroformylierung, vorzugsweise bei 170°C und 300 bar (4 409 psi), gefolgt von Hydrierung in einer Mischung mit nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen über einem $2\text{NiS} \cdot \text{WS}_2$ -Katalysator [K. A. Alekseeva, D. M. Rudkovskii, M. I. Riskin und A. G. Trifel, Khim. i.

Tekhnol. Topliv i Masel 4 (5), 14-18 (1959)]. Ein weiteres Schriftstück beschreibt eine ähnliche Hydroformylierung von gecrackten Benzinolefinen mit niedrigerem Molekulargewicht [D. M. Rudkovskii, A. G. Trifel und K. A. Alekseeva,, Khim. i. Tekhnol. Topliv i Masel 3 (6), 17-24 (1958)]. Geeignete C₇- bis C₈-Naphtha-Einsatzmaterialien aus dem thermischen Cracken einer Mischung aus Erdölfraktionen, Phenolextrakten und Erdöl wurden später beschrieben [P. K. Zmiewski, T. N. Klyukanova und G. M. Kusakina, Neft. i. Gas. Prom., Inform. Nauchn. Tekhn. Sb. (4) 48-49 (1964)].

Ein weiterer Artikel erschien in einer russischen Zeitschrift, Khim. i Tekhnol. Goryuch. Slantsev i Produktov ikh Pererabotki, auf den Seiten 325 bis 332 der 13. Ausgabe 1964, und wurde verfaßt von N. I. Zelenin und Mitarbeitern. Diese Veröffentlichung betraf die Hydroformylierung der Olefinkomponenten von Schieferbenzin und Dieselfraktionen, um Weichmacher und Tensidalkohole herzustellen. Sie diskutiert insbesondere die Entfernung von Schwefelverbindungen, die Hydroformylierungsinhibitoren sein können.

Ein Forschungsbericht, Forschungsbericht T-84-064, wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie im April 1984 durchgeführt. Die Autoren B. Fell, U. Buller, H. Classen, J. Schulz und J. Egenolf offenbaren die Hydroformylierung eines gecrackten C₅- bis C₆-Benzins zwischen 150 und 175°C bei 200 bar (2 939 psi) in Gegenwart von 0,4 bis 0,2 % Kobalt, um mit 65 % Selektivität Oxoprodukte zu erhalten. Es wurde berichtet, daß die Verwendung eines auf Triphenylphosphin-rhodiumkomplex basierenden Katalysatorsystems bei diesem hohen Druck zu wenig Umwandlung führte.

Zwei Monographien über die organische Chemie von Kohlenmonoxid von Falbe und Mitarbeitern von Ruhrchemie schließen längere Kapitel über die Hydroformylierung ein. Der Effekt von Kobaltkatalysatorgiften, insbesondere Schwefelverbindungen, auf die Hydroformylierung ist auf den Seiten 18 bis 22 der ersten Monographie zusammengefaßt [J. Falbe, Carbon Monoxid in Organic Synthesis, Kapitel I, The Hydroformylation Reaction (Oxo Reac-

tion/Roelen Reaction), Seiten 1 bis 75, Springer Verlag, New York 1979]. Die zweite Monographie rezensiert den Effekt von Giften auf modifizierte Rhodiumkatalysatoren und zieht den Schluß, daß diese Katalysatoren aufgrund ihrer niedrigen Konzentration anfälliger für Vergiftung sind [New Synthesis with Carbon Monoxide, Ed. J. Falbe, Kapitel 1, von B. Cornils, Seiten 1 bis 224, insbesondere Seite 73, Springer Verlag, New York, 1980]. Über Hydroformylierung erzeugte höhere Alkohole sind bekannte vielseitige chemische Zwischenstufen. Sie werden zur Synthese von primären Alkoholen, Carbonsäuren und Aminen verwendet. Die sogenannten Oxoalkohole sind die wichtigsten Produkte. Sie werden am weitesten verbreitet bei der Herstellung von Phthalatester-Weichmachern und Tensiden eingesetzt. Bekannte Verfahren zur Herstellung von Oxo-aldehyden und -alkoholen unterliegen allerdings Einschränkungen in Bezug auf die Kohlenstoffzahl und/oder Linearität des Produkts.

Hochlineare Oxoalkohole sind für die meisten Anwendungen am erwünschtesten. Ihre Herstellung erfordert allerdings von Ethylen abgeleitete, vollkommen lineare Olefineinsatzmaterialien, die für viele Anwendungen unerlaubt teuer sind. Über die Hydroformylierung von Propylenoligomeren erzeugte hochverzweigte Oxoalkohole sind weniger teuer in der Herstellung, aber ihre Weichmacherderivate besitzen schlechtere Tieftemperatureigenschaften und ihre Tensidderivate sind weniger gut biologisch abbaubar.

Vor kurzem offenbarte US-A-4 598 162 von D. Forster, G. F. Schaefer und G. E. Barker die Herstellung von Aldehyden und Alkoholen über die Aldolisierung von Oxoaldehyden, die eine geringe Verzweigung in der 2-Stellung aufwiesen. Die über diesen Weg erzeugten Alkohole sind leichter biologisch abbaubar als die verzweigten Verbindungen des Standes der Technik. Ihre Herstellung erfordert allerdings eine zusätzliche Stufe und führt zu Produkten mit mehr als einer Verzweigung pro Molekül.

Insgesamt entfernten sich die Lehren des Standes der Technik eher von dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren als daß sie dazu anregten. Im allgemeinen war die Verwendung von

hohen Konzentrationen an Schwefel enthaltenden gecrackten Erdöldestillaten zu vermeiden. Lösliche Übergangsmetallcarbonylkomplexe, die Liganden mit dreiwertigem Phosphor enthielten, wurden nie mit Erfolg zur Hydroformylierung solcher Destillate eingesetzt. Bekannte Hydroformylierungsverfahren mit niedrigem Druck haben niedrige Schwefelgrenzwerte für die Einsatzmaterialien.

Obwohl die Hochdruck-Hydroformylierung von gecracktem Benzin mit relativ niedrigem Schwefelgehalt in Gegenwart von zugesetztem Dikobaltoctacarbonyl intensiv von Marko et al. untersucht wurde, wurden die Einsatzmaterialien und Bedingungen des vorliegenden Verfahrens weder verwendet noch vorgeschlagen. Es wurde nicht vorgeschlagen, Kokerdestillateinsatzmaterialien aus hochlinearen Olefinen und mit hohem Gehalt an Schwefelverbindungen zur Produktion von Aldehyden und Alkoholen durch Hydroformylierung zu verwenden. Das unter hohem Druck durchgeführte, mit Kobalt katalysierte C₇-Benzin-Hydroformylierung/Hydrierungsverfahren, das Marko et. al. entwickelten, wird bei 200°C betrieben und erzeugt C₈-Alkohole in einer Stufe. Im Gegensatz dazu liegt der Temperaturbereich des vorliegenden, bei hohem Druck erfolgenden, mit Kobalt katalysierten Verfahrens bei 110 bis 180°C, vorzugsweise 120 bis 145°C, und die Hauptprodukte sind Aldehyde. Reine Alkoholprodukte werden in diesem Verfahren in einer separaten Stufe hergestellt.

Das vorliegende, bei hohem Druck erfolgende, mit Kobaltcarbonylkomplex katalysierte Verfahren verwendet C₁₀- bis C₂₀-Destillateinsatzmaterialien, die durch Hochtemperatur-Fluidkoken aus Vakuumrückständen hergestellt werden. Diese Einsatzmaterialien enthalten mehr als 0,1 % Schwefel und mehr als 20 % Olefine mit einer einzigartigen Isomerzusammensetzung. Mehr als 30 % dieser gesamten vorhandenen Olefine sind vom Typ I. Mehr als 10 % der Olefine sind vom Typ II. Die am meisten vorherrschenden Olefin-komponenten vom Typ III sind 2-Methyl-1-olefine.

Aufgrund des spezifischen linearen Olefincharakters der vorliegenden Einsatzmaterialien produzieren solche Hydroformylierungen einzigartige Aldehyd- und Alkoholprodukte mit semilinearem Charakter, die weniger als eine Verzweigung pro Molekül

aufweisen. Die Hauptkomponenten der Aldehyd-Primärprodukte sind n-Aldehyde, 3-Methyl-verzweigte Aldehyde und 2-Methyl-verzweigte Aldehyde. Viele der restlichen Bestandteile sind 2-Ethyl- oder höhere 2-n-Alkyl-verzweigte Aldehyde. Die Menge an höheren 2-Alkyl-verzweigten Verbindungen ist viel geringer als in über Aldolisierung hergestellten Zusammensetzungen des Standes der Technik. Nach Hydrierung liefern sie die entsprechenden Alkohole. Solche Aldehyd- und Alkoholzusammensetzungen können durch kein anderes Verfahren direkt hergestellt werden. Ihre Herstellung durch Mischung der geeigneten Komponenten würde sich aus wirtschaftlichen Gründen verbieten.

Die neuartigen semilinearen erfindungsgemäßen Alkoholprodukte können in Esterweichmacher und ethoxylierte Tenside mit einzigartigen Eigenschaften umgewandelt werden. Die C_{11} - bis C_{13} -Alkohole liefern die entsprechenden Dialkylphthalate mit einer Kombination von hervorragenden Tieftemperatureigenschaften und Hochtemperaturstabilität im Vergleich zu den Derivaten verzweigter Alkohole. Die C_{11} - bis C_{21} -Alkohole führen zu ethoxylierten Tensiden mit hoher biologischer Abbaubarkeit und hervorragenden Benetzungseigenschaften, wobei die einzigartigen Eigenschaften auf die einzigartige semilineare Struktur der Alkoholvorläufer zurückzuführen sind.

Dialkylphthalatester sind eine wohlbekannte umfangreiche Gruppe von Weichmachern für Polyvinylchlorid. Als solche konkurrieren sie auf der Grundlage ihrer Eigenschaften und Kosten. Bei Betrachtung der meisten der gewünschten Eigenschaften, insbesondere der Tieftemperatureigenschaften von Weich-PVC, sind von linearen Alkoholen abgeleitete Phthalatester Derivaten von hochverzweigten primären Alkoholen überlegen. Hochverzweigte Alkohole können allerdings in einem breiten Kohlenstoffbereich zu Kosten, die signifikant unter denen von linearen Alkoholen liegen, hergestellt werden. Es gab daher fortgesetzte Bemühungen, kostengünstige weniger verzweigte primäre Alkohole und deren Mischungen herzustellen. Allerdings ist bis heute kein kostengünstiger primärer Weichmacheralkohol mit weniger als einer Verzweigung pro Molekül erhältlich.

Ethoxylierte höhere Alkohole sind eine sehr wichtige Klasse von nicht-ionischen Tensiden. Sie sind dominierend in der Tensidindustrie, wo die biologische Abbaubarkeit von Bedeutung ist. Sie werden außerdem weit verbreitet als Sulfatderivate verwendet. Die meisten ethoxylierten höheren Alkohole sind von teuren linearen Alkoholen abgeleitet, um ihre biologische Abbaubarkeit zu erhöhen. Die höheren linearen Alkohole sind Feststoffe und als solche schwierig zu handhaben. Im Gegensatz dazu sind die semilinearen Alkohole im Bereich der vorliegenden Tenside kostengünstige Flüssigkeiten mit biologisch abbaubarem Charakter. Als solche kombinieren sie die Vorteile von sowohl verzweigten als auch linearen Alkoholtensidzwischenstufen.

Keine dieser Druckschriften lehrt entweder allein oder in Kombination die vorliegend beschriebenen und beanspruchten Verfahren und/oder Produkte.

Beschreibung der Figuren

Figur 1 zeigt das Kapillargaschromatogramm eines Fluidkoker-Naphthaeinsatzmaterials im C_4 - bis C_{12} -Bereich, wobei die überwiegenden 1-n-Olefin- und n-Paraffinkomponenten durch einen Flammenionisationsdetektor und die überwiegenden Thiophenverbindungen durch einen schwefelspezifischen Detektor angezeigt werden.

Figur 2 zeigt das 400 MHz-Protonen-NMR-Spektrum der olefinischen Protonen des Fluidkoker-Naphthaeinsatzmaterials mit einer Darstellung der Bereiche der chemischen Verschiebung der verschiedenen Olefintypen.

Figur 3 zeigt das Kapillargaschromatogramm der C_{10} -Fraktion eines Fluidkoker-Naphthaeinsatzmaterials mit einer Darstellung der überwiegenden Olefin-, Paraffin- und aromatischen Verbindungen.

Figur 4 zeigt das Kapillargaschromatogramm des leichten Fluidkoker-Gasöleinsatzmaterials im C_9 - bis C_{16} -Bereich mit einer Darstellung der überwiegenden 1-n-Olefin- und Paraffinkomponenten.

Figur 5 zeigt das 500 MHz-Protonen-NMR-Spektrum des leichten Fluidkoker-Gasöleinsatzmaterials mit Darstellung der olefinischen, paraffinischen und aromatischen Verbindungen.

Figur 6 zeigt das Kapillargaschromatogramm einer Mischung aus leichtem Fluidkoker-Gasöl nach mit Trioctylphosphin-Kobaltkomplex katalysierter Hydroformylierung mit Darstellung der überwiegenden n-Paraffinkomponenten und der verkappten n-Alkoholkomponenten.

Figur 7 zeigt das Kapillargaschromatogramm eines C₁₀-Fluidkoker-Gasöls nach mit Triethylphosphin-Kobaltkomplex katalysierter Hydroformylierung mit Darstellung der gebildeten isomeren C₁₁-Alkoholprodukte.

Figur 8 zeigt das Kapillargaschromatogramm einer Fluidkoker-Naphthamischung nach mit Kobalt katalysierter Hydroformylierung mit Darstellung der überwiegenden n-Paraffin- und n-Aldehydkomponenten.

Figur 9 zeigt das Kapillargaschromatogramm eines C₁₀-Fluidkoker-Naphthas nach mit Kobalt katalysierter Hydroformylierung mit Darstellung der gebildeten isomeren C₁₁-Aldehydprodukte.

Figur 10 zeigt das mit einer gepackten Säule gemachte Gaschromatogramm von einem C₁₀-Fluidkokernaphtha nach mit Kobalt katalysierter Hydroformylierung mit Darstellung der gebildeten isomeren C₁₁-Aldehydprodukte sowie der dimeren und trimeren Nebenprodukte.

Figur 11 zeigt das Kapillargaschromatogramm einer Mischung aus leichtem Fluidkoker-Gasöl nach mit Kobalt katalysierter Hydroformylierung mit Darstellung der überwiegenden n-Paraffin- und n-Aldehydkomponenten.

Figur 12 zeigt das Kapillargaschromatogramm des Aldehydbereichs der Reaktionsmischung, die bei der mit Kobalt katalysierten Hydroformylierung der C₁₂-leichten Fluidkoker-Gasölfraction erhalten wurde.

Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem Olefinkomponenten einer gecrackten Erdöldestillatfraktion, die wesentliche Mengen an 1-n-Olefinen und schwefelhaltiger Verbindungen enthält, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines homogenen Gruppe-VIII-Übergangsmetallcarbonylkomplexbkatalysators umgesetzt werden. Die Erfindung betrifft außerdem die neuartigen Produkte des vorliegenden Verfahrens. Diese Produkte sind Aldehyde und/oder Alkohole von größtenteils linearem Charakter und weisen als solche vorzugsweise durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül auf. Die Produkte können durch Destillation von den nicht umgesetzten Produkten des Destillateinsatzmaterials getrennt werden.

Die bevorzugten Katalysatoren sind lösliche Rhodium- oder Kobaltcarbonylkomplexbkatalysatoren. Der Komplex kann durch einen dreiwertigen Phosphor-, Arsen-, Stickstoff- und/oder Schwefelliganden modifiziert sein. Triorganophosphinliganden sind am meisten bevorzugt. Kobaltcarbonylkatalysatoren können außerdem wünschenswerterweise ohne zugesetzte Phosphorliganden verwendet werden.

Die Reaktionsbedingungen, unter denen die Einsatzmaterialien hydroformyliert werden können, decken weite Bereiche ab. Temperaturen im Bereich von 50 bis 250°C und Drücke im Bereich von im wesentlichen atmosphärischem bis 340 bar (5 000 psi) können verwendet werden. Die bevorzugteren Bedingungen hängen von dem Typ des umzusetzenden Olefins und dem Typ des zu verwendenden Übergangsmetallkatalysators ab.

Wenn Katalysatoren auf der Basis von Phosphorligand-Rhodiumkomplexen verwendet werden, werden niedrige Drücke zwischen 3,4 und 136 bar (50 und 2 000 psi), vorzugsweise 6,7 und 120 bar (100 bis 1 500 psi) verwendet. Ein breiter Temperaturbereich, vorzugsweise von 50 bis 250°C und insbesondere von 80 bis 200°C, kann verwendet werden.

Phosphin-Kobaltkomplexbkatalysatoren können vorteilhafterweise bei Drücken zwischen 34 und 306 bar (500 und 4 500 psi), vorzugsweise zwischen etwa 34 und 170 bar (500 bis 2 500 psi)

und bei Reaktionstemperaturen zwischen 150 und 200°C verwendet werden.

Hochdruck-Kobaltkatalysatoren in Abwesenheit von zugesetzten Liganden erfordern Drücke zwischen 170 und 408 bar (2 500 und 6 000 psi), vorzugsweise zwischen 204 und 306 bar (3 000 und 4 500 psi). Sie werden vorzugsweise zwischen 100 und 180°C, insbesondere zwischen 110 und 170°C und am meisten bevorzugt zwischen 120 und 145°C verwendet. Höhere Drücke des Reaktantgases, insbesondere CO, ermöglichen die Verwendung höherer Reaktionstemperaturen ohne Zersetzung und/oder Desaktivierung des Katalysators.

Zusammenfassend wird die Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen vom Typ des verwendeten Katalysatorsystems in der folgenden Tabelle gezeigt:

| verwendetes Gruppe VIII Metall | dreiwertiger Phosphorligand verwendet | Reaktionsbedingungen | | |
|--------------------------------------|---|----------------------|---------------|-----------|
| | | Temperatur | Druck | |
| | | °C | psi | bar |
| Rh | ja | 50 - 250 | 50 - 2 000 | 3,4 - 136 |
| Co | ja | 150 - 200 | 500 - 4 500 | 34 - 306 |
| Co | nein | 100 - 180 | 3 000 - 4 500 | 204 - 306 |

Im vorliegenden Verfahren enthält das Einsatzmaterial für den Hochdruck-Kobaltkatalysator 1-n-Olefine als überwiegenden Typ von Olefinen und wird aus den Erdölrückständen durch Flexikoken oder ein äquivalentes thermisches Crackverfahren bei hoher Temperatur erzeugt. Von diesem Einsatzmaterial ausgehend liefert das vorliegende Verfahren Aldehyde und/oder Alkohole mit hoch linearem Charakter, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen. Dieses Einsatzmaterial und Produkt sind auch für die anderen Katalysatoren bevorzugt.

Die bevorzugten thermisch gecrackten Destillateinsatzmaterialien weisen einen weiter erhöhten 1-n-Olefingehalt und einen verringerten Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und Schwefel auf.

Das bevorzugte, unter hohem Druck erfolgende, mit Kobalt katalysierte Verfahren des vorliegenden Hydroformylierungsverfahrens ist insbesondere zur Umwandlung der Olefine des vorliegenden Einsatzmaterials zu neuartigen semilinearen Aldehyden geeignet, die ein Kohlenstoffatom mehr als das Stammolefin aufweisen. Die Struktur der Aldehyde, die weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül enthalten, spiegelt die einzigartige Mischung der Ausgangsolefine wieder. Die überwiegenden Komponenten der bevorzugten Aldehydzusammensetzungen sind n-Aldehyde, 2-Methyl-aldehyde und 3-Methyl-aldehyde, die von den überwiegenden 1-n-Olefin- und 2-Olefinverbindungen des Einsatzmaterials abgeleitet sind.

Die Erfindung betrifft auch Derivate dieser Aldehyd-Primärprodukte. Diese Aldehyde können während und/oder nach dem Hydroformylierungsverfahren hydriert werden, um die entsprechende Mischung aus semilinearen Alkoholen zu liefern. Entweder die Aldehyde oder die Alkohole können in die entsprechenden Amine und quartären Ammoniumverbindungen umgewandelt werden.

Die neuartigen Alkoholzusammensetzungen können in wertvolle Esterweichmacher und ethoxylierte Tenside umgewandelt werden. Mit den Phthalatestern weichgemachtes Polyvinylchlorid zeigt eine einzigartige Kombination aus Tieftemperaturbiegsamkeit, Hochtemperaturstabilität und reduzierter Flüchtigkeit, die auf die vorliegenden semilinearen Alkoholzwischenstufen zurückgeführt wird. In ähnlicher Weise zeigen die ethoxylierten und propoxylierten Tensidderivate dieser Alkohole eine wünschenswerte Kombination aus biologischer Abbaubarkeit und Benetzungseigenschaften. Solche Tenside enthalten im allgemeinen etwa 1 bis 30 Mol Ethylenoxid oder Propylenoxid pro Mol semilinearem Alkohol.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Diese Erfindung beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren zur Herstellung von Aldehyden und/oder Alkoholen von größtenteils linearem Charakter, d. h. Produktstrom, der durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Mol aufweist, aus

einem wesentliche Mengen an 1-n-Olefinen und Schwefelverbindungen enthaltenden gecrackten Erdöldestillateinsatzmaterial. Das Verfahren umfaßt die Umsetzung des Destillats mit CO/H₂ in Gegenwart eines Gruppe-VIII-Übergangsmetallkomplexbkatalysators.

So umfaßt das vorliegende Hydroformylierungsverfahren die Umsetzung des olefinischen gecrackten Erdöldestillateinsatzmaterials, das vorzugsweise aus Erdölrückständen durch thermisches Cracken bei hoher Temperatur hergestellt worden ist und 1-n-Olefine als überwiegenden Typ von Olefinkomponenten enthält, wobei der Prozentsatz der Typ I Olefine vorzugsweise mehr als 30 % beträgt und die Einsatzmaterialien außerdem organische Schwefelverbindungen in Konzentrationen, die vorzugsweise 0,1 % und insbesondere 1 % überschreiten, enthalten, mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid.

Die Hydroformylierungsreaktion wird in Abhängigkeit von dem speziellen verwendeten Katalysator bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 250°C und Drücken im Bereich von 3,4 bis 408,3 bar (50 bis 6 000 psi) durchgeführt.

Die Reaktion findet in Gegenwart von effektiven Mengen eines Gruppe-VIII-Übergangsmetallcarbonylkomplexes statt, der vorzugsweise aus der Gruppe von Fe, Co, Rh, Ru, Ir und Os, insbesondere Rh, Co, Ru und Ir und am meisten bevorzugt Co oder Rh ausgewählt ist, wobei eine bevorzugte Gruppe von Komplexen mit einem dreiwertigen Phosphorliganden, vorzugsweise Triorgano-phosphin oder Phosphitester, modifiziert ist.

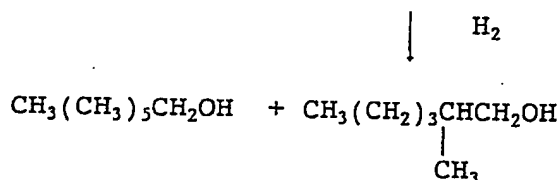
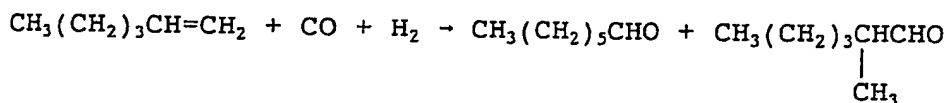
Solche Hydroformylierungen produzieren Aldehyde und/oder Alkohole, vorzugsweise Aldehyde mit einem semilinearen Charakter, die vorzugsweise durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen. Diese Produkte enthalten insbesondere n-Aldehyde, 2-Methyl- und 3-Methyl-verzweigte Aldehyde als überwiegende Produkte, wobei das meiste des Rests hauptsächlich verschiedene 2-Ethyl- oder höhere 2-n-Alkyl-verzweigte Aldehyde sind. Die Reduktion dieser Aldehyde mit Wasserstoff zu den entsprechenden Alkoholen wird vorzugsweise in einem separaten Schritt in Gegenwart eines schwefelunempfindlichen

Katalysators durchgeführt, der vorzugsweise auf Co, Mo, Ni, W in sulfidierter Form basiert.

So umfaßt gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung ein Hydroformylierungs/Hydrierungsverfahren die Umsetzung der oben beschriebenen olefinischen gecrackten Erdöldestillateinsatzmaterialien mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter den bereits definierten Bedingungen, um die Aldehydprodukte herzustellen, und setzt die Aldehyde bei Temperaturen zwischen 100 und 220°C in Gegenwart von effektiven Mengen eines Katalysators unter Bildung der entsprechenden Alkohole mit semilinearem Charakter, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen, mit Wasserstoff um.

Destillateinsatzmaterialien

Die gecrackten Erdöldestillateinsatzmaterialien des vorliegenden Hydroformylierungsverfahrens werden vorzugsweise durch thermisches Cracken erzeugt. Thermische Crackverfahren produzieren Kohlenwasserstoffe mit linearerem Olefincharakter als katalytisches Cracken. Das Vorhandensein von linearen Olefinkomponenten, insbesondere 1-n-Olefinen, in den gecrackten Destillaten ist wichtig für die Herstellung von nicht verzweigten n-Aldehyden und einfach verzweigten Aldehyden unter Verwendung der Hydroformylierung. Beispielsweise kann die Hydroformylierung von 1-Hexen n-Heptanal als überwiegendes n-Aldehydprodukt und 2-Methylhexanal als unbedeutenderes Iso-Aldehydprodukt herstellen. Diese können wiederum zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden:



Die linearen n-Aldehyd- und Alkoholprodukte sind im allgemeinen als Zwischenstufen für die Herstellung von hochwertigen Weichmachern und Tensiden mehr erwünscht als die verzweigten Isoverbindungen. Unter den Isoverbindungen haben die 2-Methylverzweigten Produkte den am wenigsten nachteiligen Effekt auf die Produktqualität.

Der Prozentsatz der 1-n-Olefinkomponenten von thermisch gecrackten Erdöldestillaten steigt im allgemeinen mit der Cracktemperatur an. Daher sind die Destillatprodukte von thermischen Crackverfahren bei hoher Temperatur wie Fluidkoken oder Flexikoken bevorzugte Einsatzmaterialien für das vorliegende Verfahren. Verzögertes Verkoken, das normalerweise bei einer niedrigeren Temperatur betrieben wird, kann auch geeignete Einsatzmaterialien für das vorliegende Verfahren produzieren, wenn es bei ausreichend hoher Temperatur betrieben wird. Weitere weniger bevorzugte mildere Crackverfahren wie das thermische Cracken von Gasölen und das Visbreaking (Viskositätsbrechen) von Vakuumrückständen können auch Destillateinsatzmaterialien für das vorliegende Verfahren herstellen. Geeignete Destillateinsatzmaterialien können auch in thermischen Verfahren hergestellt worden sein, die mehrere Crackzonen bei unterschiedlichen Temperaturen verwenden. Ein solches Verfahren ist in US-A-4 477 334 und US-A-4 487 686 beschrieben. Jedes dieser thermischen Crackverfahren kann so eingestellt sein, um den Olefingehalt derer Destillatprodukte zu erhöhen. Höhere Destillatfraktionen aus dem Dampf-

cracken können auch als Einsatzmaterial für das vorliegende Verfahren verwendet werden.

Der Olefingehalt der erfindungsgemäßen gecrackten Destillateinsatzmaterialien ist über 20 %, vorzugsweise über 30 %, insbesondere über 40 %. Die 1-n-Olefine sind vorzugsweise der überwiegende Typ von Olefinkomponenten.

In der Hochdruckbetriebsweise des vorliegenden Verfahrens unter Verwendung von Kobaltcarbonylkomplexen ohne irgendeinen zugesetzten Phosphinliganden sollten die Einsatzmaterialien thermisch gecrackte Destillate sein, die 1-n-Olefine als überwiegenden Olefintyp enthalten. Diese Einsatzmaterialien werden vorzugsweise durch das Flexiverkokungs- oder Fluidverkokungsverfahren und ähnliche Hochtemperaturverkokungsverfahren hergestellt.

Destillatfraktionen aus Crackverfahren können ohne vorherige Reinigung hydroformyliert werden. Die Crackerdestillateinsatzmaterialien können allerdings behandelt sein, um die Konzentration bestimmter Schwefel- und Stickstoffverbindung vor dem Hydroformylierungsverfahren zu verringern. Diese Verunreinigungen, insbesondere die Mercaptane, können auf die Hydroformylierungsstufe als Inhibitoren wirken. Das offenbarte Verfahren ist in Gegenwart der Verunreinigungen betriebsfähig, es werden allerdings vorzugsweise Einstellungen der Katalysatorkonzentration und/oder des Partialdrucks des Reaktantgases (insbesondere des CO-Drucks) vorgenommen, um die Hemmung durch die Schwefelverbindungen auszugleichen.

Ein Verfahren zur Entfernung der Mercaptane ist die selektive Extraktion. Die meisten der extraktiven Verfahren verwenden basische Lösungsmittel. Beispiele für solche Verfahren schließen die Verwendung von wäßrigem und methanolischem Natriumhydroxid, Natriumcarboxylat (-isobutyrat, -naphthenat), Natriumphenolat (-cresolat) und Trikaliumphosphat ein. Schwefelsäure mit sorgfältig eingestellter Konzentration und Temperatur kann auch verwendet werden, obwohl sie weniger selektiv ist als Alkali. Beispielsweise kann eine Behandlung von 30 Minuten mit 12 % H_2SO_4 zwischen 10 und 15° verwendet werden.

Die bevorzugten gecrackten Destillate des vorliegenden Einsatzmaterials enthalten relativ hohe Mengen an organischen Schwefelverbindungen. Die Schwefelkonzentration ist vorzugsweise größer als 0,1 % (1 000 ppm) und insbesondere größer als 1 % (10 000 ppm). Die vorherrschenden Schwefelverbindungen in diesen Einsatzmaterialien sind Aromaten, hauptsächlich Thiophen. Am meisten bevorzugt repräsentieren die aromatischen Schwefelverbindungen mehr als 90 % der gesamten. Dieser Fund ist wichtig für das vorliegende Verfahren, da Thiophene, Benzothiophene und ähnliche aromatische Schwefelverbindungen die Hydroformylierung nicht hemmen.

Zur Entfernung von Schwefel- sowie Stickstoffverbindungen können auch Adsorption auf mit polaren Feststoffen wie Siliciumdioxid, Fullererde (naturaktive Bleicherde) und Bauxit gepackten Säulen verwendet werden. Behandlungssäulen, die solche Adsorptivfeststoffe enthalten, können regeneriert werden, z. B. mit Dampf. Alternativ können Zeolithe verwendet werden, um das vorliegende Einsatzmaterial an 1-n-Olefinen und n-Paraffinen anzureichern.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffkomponenten des Einsatzmaterials können außerdem zusammen mit den aromatischen Schwefelverbindungen entfernt werden, vorzugsweise nach Verfahren, die auf die erhöhte Polarität von Aromaten verglichen mit den aliphatischen Komponenten basieren. Selektive Lösungsmittelextraktionsverfahren unter Verwendung eines polaren Lösungsmittels wie Acetonitril können zur Extraktion der polaren Verbindungen verwendet werden. Als Einsatzmaterial für die Extraktion werden vorzugsweise enge Destillatfraktionen von bis zu 3 Kohlenstoffbereichen verwendet.

Schließlich können Schwefelverbindungen auch in leicht entfernbaren Schwefelwasserstoff überführt werden, indem das gecrackte Destillat bei hoher Temperatur, vorzugsweise zwischen 700 und 750°C, durch ein Festbett aus entweder Bauxit oder Fullererde oder Ton geleitet werden. Ein Nachteil dieses katalytischen Entschwefelungsverfahrens ist die gleichzeitig auftretende Olefinisomerisierung.

Das gecrackte Raffineriedestillateinsatzmaterial wird vorzugsweise vor der Hydroformylierung in verschiedene Fraktionen getrennt. Fraktionierte Destillation ist das bevorzugte Trennverfahren. Die verschiedenen Destillatfraktionen enthalten unterschiedliche Verhältnisse der verschiedenen Typen von Olefinreaktanten und haben unterschiedliche Inhibitorkonzentrationen. Der bevorzugte Kohlenstoffbereich dieser thermisch gecrackten Einsatzmaterialien ist C_{10} bis C_{20} , der am meisten bevorzugte Bereich ist C_{11} bis C_{20} . Es ist wünschenswert, den Kohlenstoffzahlbereich von jedem gegebenen Destillateinsatzmaterial durch effektive fraktionierte Destillation auf 5 Kohlenstoffatome, vorzugsweise drei Kohlenstoffatome, insbesondere 1 Kohlenstoffatom zu beschränken, um eine effiziente Trennung der Produkte von dem nicht umgesetzten Einsatzmaterial zu gestatten.

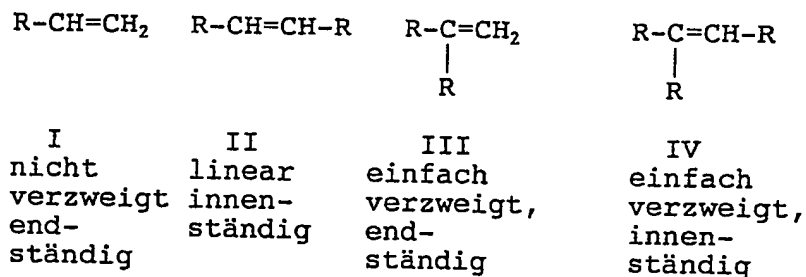
Zur Herstellung der Weichmacheralkohole sind Olefineinsatzmaterialien mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Diese können in C_{11} - bis C_{13} -Aldehyde und damit auch in C_{11} - bis C_{13} -Alkohole umgewandelt werden. Die Alkohole können mit Phthalsäureanhydrid unter Bildung von Dialkylphthalatweichmachern mit geeigneter Flüchtigkeit umgesetzt werden. Je linearer der Charakter der verwendeten Alkohole ist, desto besser sind die Tieftemperatureigenschaften der weichgemachten Produkte, z. B. Weich-PVC. Die erfindungsgemäß bevorzugten Einsatzmaterialien sind in einzigartiger Weise vorteilhaft bei der Lieferung kostengünstiger Olefine zur Erzeugung von hochwertigen Weichmachern.

Zur Herstellung von Tensiden sind üblicherweise Olefine mit höherem Molekulargewicht bevorzugt. Ihre Kohlenstoffzahlen pro Molekül liegen im Bereich von C_8 bis C_{35} . Diese Einsatzmaterialien können zur Erzeugung von C_9 - bis C_{36} -Aldehyden verwendet werden, wobei C_{12} - bis C_{20} -Olefineinsatzmaterialien, die zu C_{13} - bis C_{21} -Tensidalkoholen führen, mehr bevorzugt werden. Diese Aldehyde können entweder mit Wasserstoff zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden oder mit Sauerstoff zu den entsprechenden Carbonsäuren oxidiert werden. Die Alkohole können dann in nicht-ionische Tenside, z. B. durch Ethoxylierung, anionische

Tenside, z. B. durch Sulfonierung, und kationische Tenside, z. B. durch Aminierung oder Cyanethylierung, gefolgt von Hydrierung, überführt werden.

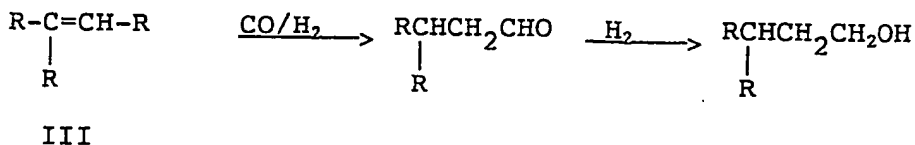
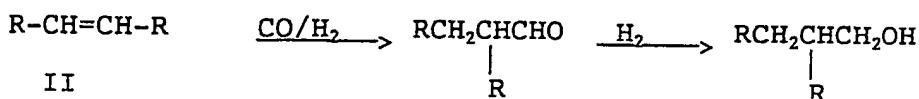
Olefinreaktantverbindungen

Die Haupt-Olefinreaktantverbindungen des vorliegenden Einsatzmaterials sind die nicht verzweigten Typen I und II oder die einfach verzweigten Typen III und IV, dargestellt durch die folgenden Formeln (R = Kohlenwasserstoff, vorzugsweise nicht verzweigtes Alkyl)

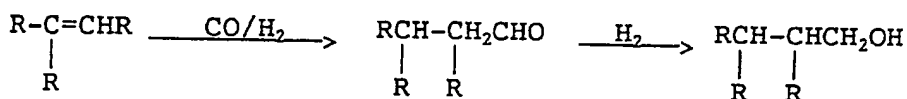


Die Konzentration von Typ I Olefinen ist vorzugsweise größer als 30 % der Gesamtolefinkonzentration. Der Prozentsatz der Typ II Olefine ist größer als 15 %. Typ V Olefine der Formel $R_2C=CR_2$ fehlen im wesentlichen.

Die n-Alkyl-substituierten Typ I Olefine, d. h. 1-n-Olefine, sind im allgemeinen in thermisch gecrackten Destillaten in der höchsten Konzentration unter den verschiedenen Olefinspezies vorhanden. Das Hauptprodukt der Hydroformylierung von 1-n-Olefin ist der entsprechende n-Aldehyd mit einem Kohlenstoffatom mehr als der Reaktant. Die Hydroformylierung von linearen innenständigen Typ II Olefinen und einfach verzweigten, endständigen Typ III Olefinen liefert einfach verzweigte Alkohole und damit auch Alkohole:



Die Hydroformylierung von einfach verzweigten Typ IV Olefinen führt zu zweifach verzweigten Produkten:



Charakteristisch sind die Alkylverzweigungen der Typ III und Typ IV Olefine meistens Methylgruppen. Die Abwesenheit von langen Alkylverzweigungen ist wichtig bei der Bestimmung der Eigenschaften der Oxoderivate dieser Einsatzmaterialkomponenten. Typ I, II, III und IV-Olefine besitzen eine in dieser Reihenfolge absinkende Reaktivität. Es ist daher unter Verwendung des erfindungsgemäßen katalytischen Verfahrens möglich, selektiv entweder Typ I oder die Typen I und II oder die Typen I bis III Olefine in Produkte umzuwandeln, die durchschnittlich weniger als eine Verzweigung pro Molekül aufweisen. Natürlich können die linearsten Produkte nur aus der Hydroformylierung des Typ I Olefins erzeugt werden.

Lineare, innenständige Typ II Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch in nicht-verzweigte Aldehyde und Alkohole umgewandelt werden. Um diese Umwandlung zu erreichen, kann eine kombinierte Isomerisierung/Hydroformylierung durchgeführt werden. Dieses Verfahren verwendet eine innenständig-zu-endständig-Olefinisomerisierungsstufe, gefolgt von einer selektiven Hydroformylierung des reaktiveren endständigen Olefiniso-

mers. Aufgrund seiner viel größeren Reaktivität wird das endständige Olefin selektiv hydroformyliert, obwohl seine Gleichgewichtskonzentration geringer ist als die der innenständigen Olefinisomere. Die auf Kobalt-Phosphinkomplex basierenden Katalysatorsysteme sind besonders effektiv zum Koppeln der Isomerisierungs- und Hydroformylierungsreaktionen.

CO/H₂-Synthesegaseinsatzmaterial

Als Reaktantgas für die Hydroformylierung der Olefinkomponenten des vorliegenden Einsatzmaterials können Mischungen aus H₂ und CO, vorzugsweise in Verhältnissen im Bereich von 1-2 zu 10-1 verwendet werden. Verhältnisse zwischen 1 und 2 sind bevorzugt. Wenn höhere Olefine umgesetzt werden, ist der überwiegende Teil des gesamten Reaktordrucks der von H₂ und CO. Hohe H₂/CO-Drücke, insbesondere hohe CO-Partialdrücke, stabilisieren üblicherweise das Katalysatorsystem. Das CO konkurriert als Ligand mit den Schwefelverbindungsliganden um die Koordination des Übergangsmetalls unter Bildung des Metallcarbonylkomplexbkatalysators. Der Partialdruck von Kohlenmonoxid beeinflusst das Gleichgewicht zwischen den Katalysatorkomplexen von unterschiedlicher Stabilität und Selektivität. Daher kann es auch das Verhältnis von linearen zu verzweigten Produkten (n/i) und das Ausmaß der Nebenreaktionen wie Hydrierung beeinflussen.

Hohe CO-Partialdrücke sind besonders wichtig bei der Bildung und Stabilisierung der gewünschten Carbonylkomplexbkatalysatoren bei der mit Kobalt erfolgenden Hochdruck-Hydroformylierung. Sie stabilisieren den Katalysatorkomplex gegenüber Desaktivierung durch die Schwefelverbindungskomponenten des Einsatzmaterials. Gemäß einer bevorzugten Betriebsweise wird das aktive Katalysatorsystem bei einem niedrigen H₂/CO-Verhältnis hergestellt. Danach wird der Katalysator mit ansteigenden H₂/CO-Verhältnissen betrieben.

Der Effekt des CO-Partialdrucks auf das n/i-Verhältnis von Aldehyden und Alkoholprodukten ist besonders wichtig in Gegenwart von Rhodiumkomplexen mit dreiwertigen Phosphorliganden, insbesondere Phosphinen. Phosphinliganden erhöhen die Stärke der

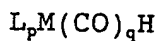
CO-Koordination an Rhodium. Daher ist der Bedarf nach erhöhten CO-Partialdrücken zur Stabilisierung des Katalysatorkomplexes verringert. Erhöhte CO-Partialdrücke führen zu vermehrter Substitution der Phosphinliganden durch CO, d. h. Rhodiumkatalysatorkomplexe führen zu verringerten n/i-Verhältnissen. Um Produkte mit hohen n/i-Verhältnissen herzustellen, sind Rhodiumkomplexe bevorzugt, die nur ein CO pro Rh enthalten. So ist in diesem Fall der Partialdruck von CO vorzugsweise unter 500 psi.

Katalysatorkomplexe und selektive Einsatzmaterialumwandlungen

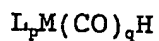
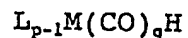
Zur Verwendung in diesem Hydroformylierungsverfahren geeignete Katalysatoren schließen Übergangsmetallcarbonylkomplexe ein, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe von Fe, Co, Rh, Ir und Os. Die bevorzugteren Übergangsmetalle sind Rhodium, Kobalt, Ruthenium und Iridium. Rhodium- und Kobaltkomplexe sind am meisten bevorzugt. Eine bevorzugte Gruppe von Katalysatoren besteht aus Übergangsmetallcarbonylhydriden. Einige der Carbonylliganden dieser Komplexe können durch Liganden wie dreiwertigen Phosphor, dreiwertigen Stickstoff, Triorganoarsin und zweiwertige Schwefelverbindungen ersetzt sein. Dreiwertige Phosphorverbindungen und insbesondere Triorganophosphine und Phosphitester sind bevorzugt.

Die bevorzugten Triorganophosphinliganden schließen substituierte und nicht substituierte Triarylphosphine, Diarylalkylphosphine, Dialkylarylphosphine und Trialkylphosphine ein. Diese Phosphine können zum Teil oder vollständig offenkettig oder cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. Sie können verschiedene Substituenten aufweisen, wie die, die in US-A-4 668 809 von Oswald et al. offenbart sind, auf das hier Bezug genommen wird.

Im allgemeinen sind die erfindungsgemäßen stabilen, aber nicht direkt aktiven Katalysatorkomplexe koordinativ gesättigte Übergangsmetallcarbonylhydride. Sie schließen Metallcarbonylclusterhydride ein. Im Fall von Co, Rh und Ir haben sie vorzugsweise die Formel

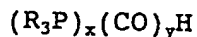


wobei L ein Ligand, vorzugsweise P-, N- oder As-Ligand ist, M Übergangsmetall ist, p 0 bis 3 ist und q 1 bis 4 ist, mit der Maßgabe, daß $p+q=4$ ist. Diese Komplexe führen über L- und/oder CO-Ligandendissoziation zu katalytisch aktiven, koordinativ ungesättigten Verbindungen:



Während der Hydroformylierung können in Gegenwart der erfindungsgemäßen schwefelhaltigen Olefineinsatzmaterialien einige der CO- und/oder anderen Liganden durch geeignete Schwefelliganden ausgetauscht werden.

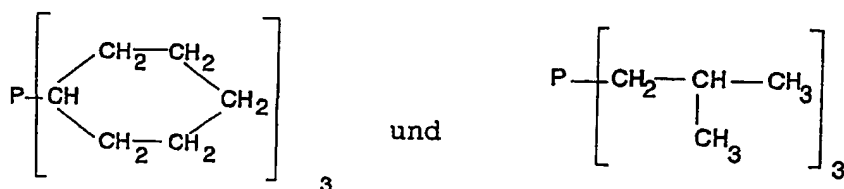
Eine bevorzugte Unterart von Komplexkatalysatoren besteht aus fünffach koordinierte Trialkylphosphin-Rhodiumcarbonylhydriden mit der allgemeinen Formel



wobei R ein substituiertes oder nicht substituiertes C_1 - bis C_{30} -Alkyl ist, x 2 oder 3 ist und y 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß $(x + y)$ gleich 4 ist. Die Alkylgruppen können gleich oder unterschiedlich, geradkettig oder cyclisch, substituiert oder nicht substituiert sein. Die Unterart der Trialkylphosphin-Rhodiumcarbonylkomplexe von den Katalysatorkomplexen zeigt überragende thermische Stabilität in Gegenwart von überschüssigem Trialkylphosphinligand selbst bei niedrigem Druck. So kann er vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 140 und 200°C unter Drücken im Bereich von 6,8 bis 68 bar (100 bis 1 000 psi) verwendet werden. Tri-n-alkylphosphinkomplexe dieses Typs können zur selektiven Hydroformylierung von Typ I Olefinen verwendet werden.

Im allgemeinen können Phosphorliganden mit niedrigen sterischen Anforderungen, wie Tri-n-alkylphosphine und n-Alkyldiaryl- oder -diphenylphosphine zu hohen n/i-Produktverhältnissen führen, die aus Typ I Olefinen in der mit Rhodium katalysierten Hydroformylierung erzeugt werden. Dies erfordert ein hohes P/Rh-Verhältnis in dem Katalysatorsystem und einen niedrigen CO-Partialdruck.

Trialkylphosphinkomplexe mit einer Verzweigung an deren α - oder/und β -Kohlenstoffatomen haben erhöhte sterische Anforderungen. Sie neigen zur Bildung von Katalysatorkomplexen mit Strukturen, die eine erhöhte Reaktivität mit Typ-II- und Typ-III-Olefinen aufweisen. Beispielsweise sind das α -verzweigte Tricyclohexylphosphin und das β -verzweigte Tri-*i*-butylphosphin

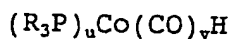


attraktive Katalysatorliganden dieses Typs. Diese Katalysatoren liefern, obwohl sie hochaktiv sind, keine hohen n/i-Produktverhältnisse.

Ein weiterer bevorzugter Typ von Phosphorligand für Rhodium besteht aus Alkyldiarylphosphinen mit niedrigen sterischen Anforderungen. Die Trisphosphin-Rhodiumcarbonylhydridkomplexe dieser Liganden zeigen eine gewünschte Kombination aus Katalysatorstabilität im Hydroformylierungsbetrieb und Selektivität zur Herstellung hoher n/i-Produktverhältnisse.

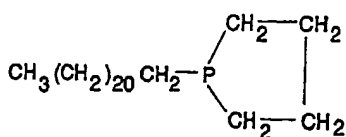
Im allgemeinen ist die Hydrierungsaktivität der Phosphin-Rhodiumcarbonylkomplexe relativ niedrig. Daher können in Gegenwart dieser Komplexe Aldehydprodukte der Hydroformylierung mit hoher Selektivität ohne viel Alkohol- und/oder Paraffinbildung insbesondere bei tieferen Temperaturen hergestellt werden.

Eine weitere Unterart von geeigneten Katalysatorkomplexen ist die der fünffach koordinierten Trialkylphosphin-Kobaltcarbonylhydride mit der Formel



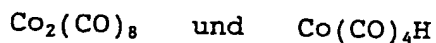
wobei R vorzugsweise ein C_1 - bis C_{30} -Alkyl wie oben ist, u 1 oder 2 ist, v 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, daß u + v gleich 4 sind. Tri-n-alkylphosphinliganden sind besonders vorteilhaft in diesen Kobaltphosphinkatalysatoren, da sie eine hohe Selekti-

vität bei der Herstellung von n-Alkoholprodukten zeigen, wenn die 1-n-Olefin- und linearen innenständigen Olefinkomponenten der vorliegenden gecrackten Einsatzmaterialien hydroformyliert werden. Tri-n-alkylphosphinliganden schließen solche ein, bei denen die n-Alkylsubstituenten Teil einer cyclischen Struktur sind, die den Phosphor einschließen, z. B.



Bei Verwendung dieser Katalysatoren ist es bevorzugt, bei hohen Temperaturen zu arbeiten. So liegen die bevorzugten Temperaturen zwischen 160 und 200°C bei Drücken von 34 bis 306 bar (500 bis 4 500 psi). Der bevorzugtere Druckbereich liegt von 68 bis 204 bar (1 000 bis 3 000 psi). Niedrige bis mittlere Drücke im Bereich von 68 bis 136 bar (1 000 bis 2 000 psi) sind am meisten bevorzugt.

Eine weitere Unterart von Katalysatoren wird durch Kobaltcarbonylkomplexe wiedergegeben, die frei von Phosphorliganden sind. Diese Katalysatoren schließen Dikobaltoctacarbonyl und Tetracarbonylkobalthydrid ein



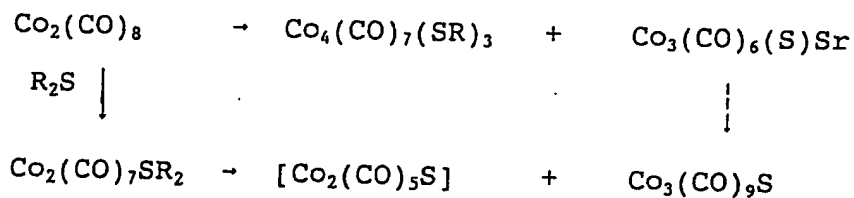
Von der letzteren Verbindung wird angenommen, daß sie ein unmittelbarer Vorläufer der katalytisch aktiven Spezies ist. Kobaltcarbonylkatalysatoren werden durch hohe CO/H₂-Drücke im Bereich von 136 bis 408 bar (2 000 bis 6 000 psi) während der Hydroformylierung stabilisiert. Sie werden vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 180°C verwendet. Zur selektiven Umwandlung von Typ I Olefinen werden niedrigere Temperaturen bis zu 145°C verwendet.

Der obige Kobaltkomplex kann erzeugt werden, indem Kobalt oder Kobaltsalze mit CO und H₂ umgesetzt werden. Es ist besonders

vorteilhaft, Kobaltcarboxylate als Reaktanten zur Erzeugung von Kobaltcarbonylkatalysatorvorläufern zu verwenden.

Wenn die mit Kobalt katalysierte Hydroformylierung beendet ist, wird der Kobaltcarbonylkomplex in Co^0 , d. h. in metallisches Kobalt, oder Co^{2+} , d. h. Kobaltformat oder -acetat, umgewandelt. Die Umwandlung zu Kobaltacetat kann vorteilhafterweise mit heißer wäßriger Essigsäure und molekularem Sauerstoff (Luft) durchgeführt werden. Dies erlaubt die Gewinnung von Kobalt in der wäßrigen Phase. Das Kobaltacetat kann dann in ein öllösliches Carboxylat mit höherem Molekulargewicht umgewandelt und gewonnen werden. Für eine ausführlichere Beschreibung der verschiedenen Methoden der Kobaltgewinnung und Rückführung siehe die Seiten 162 bis 165 der Falbe-Referenz.

Bei dieser unter hohem Druck ablaufenden, mit Kobalt katalysierten Reaktion des vorliegenden Verfahrens unter Verwendung von Einsatzmaterialien mit hohem Schwefelgehalt wird Dikobaltoctacarbonyl in zum Teil mit Schwefelligand substituierte Komponenten überführt, wie durch die folgenden Schemata dargestellt wird:



Diese und ähnliche Komplexe und deren Hydridderivate bilden Gleichgewichte mit Dikobaltoctacarbonyl und Tetracarbonylkobalt-hydrid. Das resultierende Katalysatorsystem liefert aktive Katalysatorspezies mit oder ohne Schwefel. Die schwefelhaltigen Spezies können auch zu unlöslichem und daher inaktivem CoS führen. Die Bedingungen des vorliegenden Verfahrens, insbesondere der CO -Partialdruck, werden so eingestellt, daß sie die CoS -Bildung unterdrücken.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Übergangsmetallkomplex-Hydroformylierungskatalysatoren in effektiven Mengen verwendet, um die gewünschte Olefinumwandlung zu Aldehyden und/oder Alkoholen zu erreichen. Die Katalysatorkonzentration ist bei dem vorliegenden Verfahren unter Verwendung von Einsatzmaterialien mit hohem Schwefelgehalt typischerweise höher als in anderen ähnlichen Verfahren unter Verwendung reiner Olefineinsatzmaterialien. Die Übergangsmetallkonzentration kann im Bereich von 0,001 bis 5 % liegen. Die bevorzugteren Konzentrationen hängen hauptsächlich von dem verwendeten Metall ab. Die Kobaltkonzentrationen liegen im Bereich von 0,01 bis 5 %, vorzugsweise 0,01 bis 5 % und insbesondere 0,05 bis 1 %. Die Rhodiumkonzentrationen liegen im Bereich von etwa 0,001 bis 0,5 %. Weitere Faktoren, die die optimale Katalysatorkonzentration bestimmen, sind die Konzentration und die Typen des Olefins in dem Einsatzmaterial und die gewünschte Olefinumwandlung. 1-n-Olefine sind im allgemeinen am reaktivsten. Zur vollständigen Umwandlung der verzweigten Olefine werden höhere Katalysatorkonzentrationen benötigt.

Die Phosphor, Stickstoff und Arsen enthaltenden Katalysatorliganden werden im Überschuß verwendet. Ligandenkonzentrationen in hohem Überschuß haben einen stabilisierenden Effekt auf den Katalysatorkomplex. Insbesondere im Fall der Phosphorliganden ist es bevorzugt, ein minimales Ligand-zu-Übergangsmetall-Verhältnis von 3 zu 1 zu verwenden. Im Fall der Phosphin-Rhodiumkomplexe ist das minimale R/Rh vorzugsweise größer als 10. P/Rh-Verhältnisse können so hoch wie 1 000 sein. Die schwefelhaltigen Liganden können in dem Einsatzmaterial bereitgestellt werden.

Die Verwendung von P-, N- und As-haltigen Liganden, insbesondere Phosphinliganden, führt zu erhöhter Katalysatorstabilität und Selektivität zur Bildung linearer Produkte. Gleichzeitig nimmt die Aktivität üblicherweise ab. Daher hängt die Auswahl des Metall-zu-Ligand-Verhältnisses von dem gewünschten Ausgleich der Katalysatorstabilität, -selektivität und -aktivität ab. Die S-haltigen Liganden können die Aldehydselektivität des vorliegenden Verfahrens verbessern.

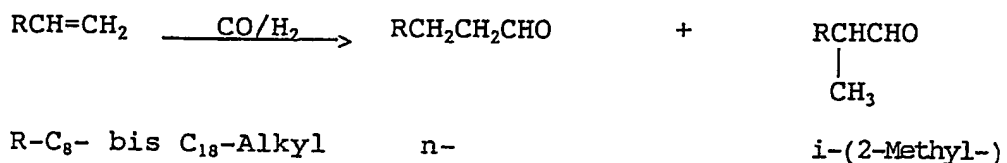
Mit Kobalt katalysierte Hydroformylierung
unter hohem Druck bei niedriger Temperatur

Die unter hohem Druck erfolgende, mit Kobalt katalysierte Hydroformylierung in Abwesenheit von stabilisierenden zugesetzten Liganden wie Phosphinen wird vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 180°C durchgeführt, bei denen die Reduktion von Aldehydprodukten zu Alkoholen und die Aldoldimerisation von Aldehyden während der Hydroformylierung verringert sind.

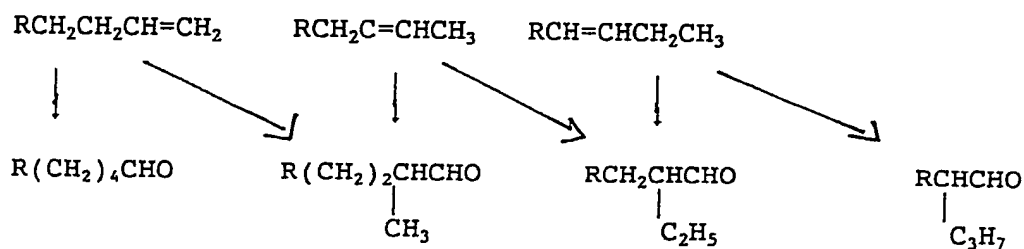
Die Aldehyd-Primärprodukte sind im allgemeinen von semilinearem Charakter. Die linearen n-Aldehyde sind der größte einzelne Aldehydtyp, der in dem Produkt vorhanden ist. Die Linearität der Alkoholprodukte der Hydrierung wird natürlich durch die der Stamm-Aldehydmischung bestimmt. Die Linearität der Aldehydprodukte wiederum ist hauptsächlich abhängig von dem einzigartigen Einsatzmaterial des vorliegenden Verfahrens und dem Katalysator und den Bedingungen der Umwandlung. Nachfolgend werden die Aldehydproduktmischungen weiter insbesondere für die mit Kobalt katalysierte Hydroformylierung charakterisiert.

Die überwiegenden Typen von Aldehyden sind die n-Aldehyde, die 2-Methyl-verzweigten Aldehyde und die 3-Methyl-verzweigten Aldehyde. Viel von dem Rest der Aldehyde sind 2-Ethyl- oder höhere n-Alkyl-verzweigte Aldehyde. Im allgemeinen repräsentieren die normalen (n-), die 2-Methyl- und 3-Methyl-verzweigten Produkte vorzugsweise mehr als 40 % der gesamten.

Bei niedrigen Temperaturen, zwischen 100°C und 145°C, werden die Typ I Olefine, überwiegende Komponenten der vorliegenden Einsatzmaterialien, nicht effektiv zu den innenständigen Typ II Olefinen mit geringerer Reaktivität isomerisiert. So wird eine hohe Konzentration der reaktivsten, endständigen Typ I Olefine aufrechterhalten. Zusätzlich begünstigen die niedrigen Temperaturen ein höheres n/i-Verhältnis bei den Hydroformylierungsprodukten von Typ I Olefinen:

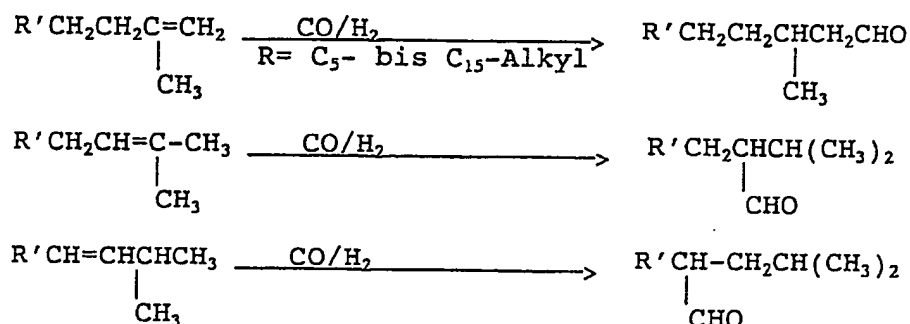


Daher maximiert die Verwendung von niedrigen Temperaturen die Selektivität des vorliegenden Verfahrens zu dem gewünschten n-Aldehyd und dem 2-Methyl-substituierten i-Aldehydprodukten. Bei dem Typ II, linearen innenständigen Olefinen, werden 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, etc. substituierte Aldehyde in abnehmenden Konzentrationen gebildet, wie durch das folgende Schema gezeigt wird: (R = C₁- bis C₃₁-Alkyl):



Es wurde durch kombinierte GC-MS-Untersuchungen ermittelt, daß diese Produktverteilung von n- und 2-Alkyl-substituierten i-Aldehyden ein Merkmal des vorliegenden Verfahrens ist.

Die 3-Methyl-substituierten Aldehyde werden aus 2-Methyl-1-Olefinen erzeugt, die die meisten der in dem Einsatzmaterial vorhandenen Typ III Olefinkomponenten stellen. Einige der 2-Methyl-1-olefine werden zu innenständigen, Methyl-verzweigten Typ IV Olefinen isomerisiert und führen zu anderen isomeren Methyl-verzweigten Aldehyden, z. B.



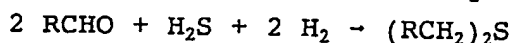
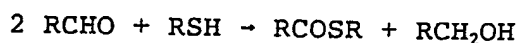
Das bei niedriger Temperatur stattfindende, mit Kobalt katalysierte Verfahren führt zu hoher Selektivität zu Aldehyden mit einem Kohlenstoffatom mehr als deren Olefinvorläufer. Es tritt wenig Aldolkondensation der Aldehydprodukte während solcher Hydroformylierungen auf. Daher sind die sogenannten Dimer-Nebenprodukte, die hauptsächlich aus Aldolkondensationsprodukten bestehen, minimal. In ähnlicher Weise sind die Mengen an Trimeren verringert, die größtenteils aus Acetalen und Produkten der Tischenko-Reaktion von Aldoladdukten bestehen.

Ein potentieller Nachteil der Tieftemperaturbetriebsweise ist die relativ niedrige Reaktivität der Typen II und III und insbesondere der Typ III Olefine. Dies kann durch eine Stufen aufweisende Betriebsweise überwunden werden, die die Hydroformylierung der Typ I Olefine in dem Tieftemperaturbereich und die Hydroformylierung der Typ III Olefine um Hochtemperaturbereich, zwischen 145 und 180°C, beinhaltet.

Die Tieftemperaturbetriebsweise kann effektiv für die selektive Umwandlung von Typ I Olefinen zu hochlinearen Aldehyden verwendet werden. Bei tiefen Temperaturen ist die Hydrierung des Aldehyd-Primärprodukts zu den entsprechenden Alkohol-Sekundärprodukten unbedeutend. Daher können die Aldehyde abgetrennt und als vielseitige chemische Zwischenstufen in verschiedenen Reaktionen verwendet werden.

Unter den Bedingungen des vorliegenden Verfahrens findet die gewünschte Hydroformylierung der olefinischen Komponenten des

Einsatzmaterials selektiv ohne irgendwelche signifikante Umwandlung der thiophenischen aromatischen Schwefelverbindungen statt. Die aliphatischen Schwefelverbindungen, insbesondere die Thiol- und Disulfidverbindungen gehen eine Reihe von Umwandlungen ein, vermutlich über Schwefelwasserstoff. Es wurde durch schwefelspezifische Gaschromatographie (S GC) der Reaktionsmischung unter Verwendung einer nicht polaren Kapillar-GC-Säule gezeigt, daß die meisten der gebildeten Spuren von Schwefelverbindungen außerhalb des Siedebereichs des Aldehydprodukts lagen. Es wurde durch GC/MS gefunden, daß diese Schwefelverbindungen Thiolester und Alkylsulfide waren. Deren Alkylgruppen besaßen ein Kohlenstoffatom mehr als die Olefinreaktanten. Dies zeigt, daß sie wahrscheinlich aus den Aldehydprodukten über die folgenden Reaktionen mit Thiol beziehungsweise H_2S erzeugt wurden:

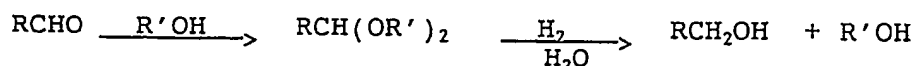


Die Hydroformylierungsreaktionsmischungen gingen bei verlängertem Stehenlassen weitere Reaktionen ein. Dies führte zur Bildung von signifikanten Mengen an höher siedenden Schwefelverbindungen, einschließlich einiger, die im Aldehydbereich siedeten. Um Aldehyde und Derivate mit niedrigem Schwefelgehalt zu erhalten, ist es bevorzugt, die Reaktionsmischung ohne lange Verzögerung nach der Kobaltentfernung zu destillieren.

Hydroformylierung-Acetalisierung in Gegenwart von Kobalt

Bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck erfolgende, mit Kobalt katalysierte Hydroformylierung kann vorteilhafterweise in Gegenwart von zugesetzten C_1 - bis C_6 -Monoalkoholen, -Diolen oder -Triolen wie Methanol, Ethanol, 1,6-Hexandiol und Glycerin durchgeführt werden. In Gegenwart dieser niedrigen Alkohole, die vorzugsweise im Überschuß verwendet werden, gehen die Aldehydprodukte der Hydroformylierung eine durch Kobaltcarbonylkomplexe katalysierte Diacetalbildung ein. Unter Verwendung von Alkoholen mit höherem Molekulargewicht werden höher siedende Acetale ge-

bildet. Nach Entfernung des Kobaltkatalysators werden diese von den umgesetzten Komponenten des gecrackten Destillateinsatzmaterials einfach durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Danach werden die Acetale in Gegenwart von zugesetztem Wasser unter Bildung der entsprechenden Alkohole hydriert, wie durch das allgemeine Reaktionsschema gezeigt ist:



Die zugesetzten niedrigeren Alkohole bilden wasserlösliche Kobaltkomplexe und erleichtern so auch die Entfernung des Kobaltkatalysators nach diesen kombinierten Hydroformylierungs-Acetalisierungsreaktionen.

Gemäß einer alternativen Betriebsabfolge kann die Hydroformylierung in Abwesenheit von zugesetztem Alkohol oder in Gegenwart von weniger als stöchiometrischen Mengen durchgeführt werden, um das Reaktorvolumen zu minimieren. Zusätzliche Alkoholmengen werden dann nach der Hydroformylierung zu der Reaktionsmischung gegeben, um die Acetalisierung zu vervollständigen.

Die Verwendung von zugesetzten Alkoholen erhöht die Stabilität des Katalysatorsystems und die Reaktionsgeschwindigkeit. Aufgrund der raschen Acetalbildung werden andere Sekundärreaktionen der Aldehydreaktionsprodukte wie Aldolisierung unterdrückt. Ein weiterer Hauptvorteil der Herstellung der Acetalderivate ist deren leichte Abtrennung. Im Gegensatz zu den Aldehyden, die während des Erhitzens bei der Destillation aldolisieren, können die erfindungsgemäßen Acetale ohne jeden signifikanten Ausbeuteverlust durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Hydroformylierungs-Acetalisierungsverfahren umfaßt die Umsetzung des zuvor beschriebenen Einsatzmaterials erst mit CO/H₂ unter Hydroformylierungsbedingungen wie beschrieben. Die Aldehydprodukte werden dann mit einem C₁- bis C₆-Alkohol bei Temperaturen zwischen 15 und 250°C und Drücken zwischen 0 und 349 bar (0 und 5 000 psig) während und/oder nach

der Hydroformylierung umgesetzt. Wenn die Acetalisierung nach der Hydroformylierung durchgeführt oder vollendet wird, sind die Bedingungen milder und liegen vorzugsweise im Bereich von Umgebungstemperatur bis 100°C bei atmosphärischem Druck.

Hydroformylierung-Hydrierung

Die Aldehyd- und Aldehyd- plus Alkoholprodukte der Hydroformylierung werden im wesentlichen durch Hydrierung zu im wesentlichen aldehydfreien Alkoholen reduziert. Die Hydrierkatalysatoren sind vorzugsweise schwefelbeständige heterogene Zusammensetzungen auf Basis von Gruppe VIII-Metallen, insbesondere Kobalt, Molybdän, Nickel und Wolfram. Kobaltsulfid und Molybdänsulfid sind besonders bevorzugt. Sie werden vorzugsweise in der flüssigen Phase bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 250°C, vorzugsweise 120 bis 220°C, und Drücken im Bereich von 3,4 bis 408 bar (50 bis 6 000 psi), vorzugsweise 204 bis 272 bar (300 bis 4 000 psi) verwendet.

Die Hydrierung der erfindungsgemäßen Aldehydmischung kann vorteilhafterweise bei variablen Temperaturen durchgeführt werden, wobei die n-Aldehyde zuerst bei niedrigeren Temperaturen als den für i-Aldehyde benötigten zu Alkoholen reduziert werden. Die n-Aldehydkomponenten sind hochreaktiv und unterliegen bei höherer Temperatur der Umwandlung zu geringwertigen n-Paraffin-nebenprodukten und Aldolkondensations-Hydrierungsprodukten. Die 2-Alkyl-verzweigten Aldehyde erfordern höhere Temperaturen für deren Reduktion zu den gewünschten Alkoholen, haben aber eine geringere Neigung zur Paraffin- und Aldol-nebenproduktbildung. Daher umfaßt ein bevorzugtes selektives Hydrierungsverfahren für die vorliegenden Aldehyde in Gegenwart eines auf CoS/MoS₂ basierenden Katalysators die Hydrierung der meisten der n-Aldehydkomponenten im Temperaturbereich von 130 bis 190°C, gefolgt von der Hydrierung des Rests der Aldehyde zwischen 170 und 220°C. Die verwendeten Temperaturen hängen natürlich auch von dem verwendeten Katalysator und der Reaktionszeit ab. Da die meisten Hydrierungen in kontinuierlicher Weise durchgeführt werden, sind Volu-

mendurchsätze (LHSV) ein weiterer wichtiger Faktor bei der Hydrierung.

Um die Ausbeute an gewünschten Alkoholprodukten zu erhöhen, werden die Hydrierungen in Gegenwart von geringen Mengen Wasser durchgeführt, vorzugsweise 1 bis 10 %, bezogen auf den Aldehydreaktanten. Der obere Gehalt an Wasser wird durch die Empfindlichkeit des Katalysators begrenzt. Das Wasser unterdrückt die Bildung von Aldehyd-Dimeren während der Hydrierung und erleichtert die Umwandlung der Dimer-, Trimer- und Formol-Nebenprodukte der Hydroformylierung zu Alkoholen.

Die Hydrierung der vorliegenden aldehydischen Einsatzmaterialien wird vorzugsweise unter Bedingungen durchgeführt, die die aromatischen Schwefelverbindungen, Thiophene und Benzothio-
phene, nicht beeinflussen. Gemäß einer bevorzugten Betriebsweise wird der Kobalt-Hydroformylierungskatalysator entfernt und die kobaltfreie Hydroformylierungsmischung destilliert, um die nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe und aromatischen Schwefelverbindungen abzutrennen. Das resultierende Aldehydestillat oder der Aldehydestillatrückstand wird dann hydriert.

Es wurde überraschenderweise durch schwefelspezifische GC-Analyse der Reaktionsmischungen gefunden, daß die meisten der Schwefelverbindungskomponenten des Aldehyd-Siedebereichs während der Hydrierung in weniger flüchtige Derivate des Aldehyd-Dimerderivatbereichs umgewandelt werden. So können im wesentlichen schwefelfreie Alkohole durch eine nachfolgende fraktionierte Destillation erhalten werden.

In Abhängigkeit von dem Schwefelgehalt der Aldehydprodukte können Katalysatoren mit variierender Schwefelempfindlichkeit verwendet werden. Solche Katalysatorzusammensetzungen schließen mit H_2 oder CO reduziertes CuO oder ZnO ein.

Kontinuierliche Hydroformylierung

Die bevorzugte Betriebsweise des vorliegenden Verfahrens ist offensichtlich kontinuierlich anstelle von chargenweise. Die Reaktionsbedingungen des kontinuierlichen und chargenweisen Betriebs sind dennoch ähnlich. Kontinuierliche Hydroformylierung

kann in einem einzigen Reaktor oder in einer Reihe von Reaktoren unter Verwendung verschiedener Methoden, um den Katalysator von den Produkten und nicht umgesetzten Einsatzmaterialkomponenten abzutrennen, durchgeführt werden. Gerührte, gepackte und Pfropfenströmungsreaktoren können verwendet werden. Die Reaktanten werden kontinuierlich eingebracht.

Wenn zugesetzte stabilisierende Liganden verwendet werden (wie nicht-flüchtige Phosphine), können die Produkte und nicht umgesetzten Einsatzmaterialien von dem Katalysatorsystem durch Entspannungsdestillation abgetrennt werden. Bei Niederdruck-Hydroformylierung kann das direkte Entlüften des Produkts aus dem Reaktionsgefäß verwendet werden. Bei erhöhten Drücken wird eine Betriebsweise mit Rezirkulierungsentlüftung bevorzugt. Die letztere Methode würde eine kontinuierliche Entfernung von flüssiger Reaktionsmischung aus dem Reaktor einschließen. Diese Flüssigkeit wird dann entspannt und bei atmosphärischem Druck oder im Vakuum einer Entspannungsdestillation unterworfen. Die restliche Katalysatorlösung kann dann kontinuierlich in den Reaktor zurückgegeben werden. Stabilisierende Liganden mit hydrophilem Charakter können auch verwendet werden, um den Übergangsmetallkatalysatorkomplex wasserlöslich anstelle von kohlenwasserstofflöslich zu machen. Dies ermöglicht eine Biphasenkatalyse in einer gerührten Wasser-Kohlenwasserstoffeinsatzmaterialmischung und eine nachfolgende Trennung und Rückführung der wäßrigen Katalysatorlösung zu der Reaktionsmischung.

In Abwesenheit von stabilisierenden Liganden kann die Reaktionsmischung dem Reaktor kontinuierlich entnommen werden und der Übergangsmetallcarbonylkomplexbkatalysator chemisch in eine wasserlösliche, üblicherweise inaktive Form überführt werden. Nach Abtrennung der wäßrigen Lösung wird die Übergangsmetallverbindung wieder in den Vorläufer des aktiven Katalysators überführt, der dann in den Reaktor zurückgeführt wird.

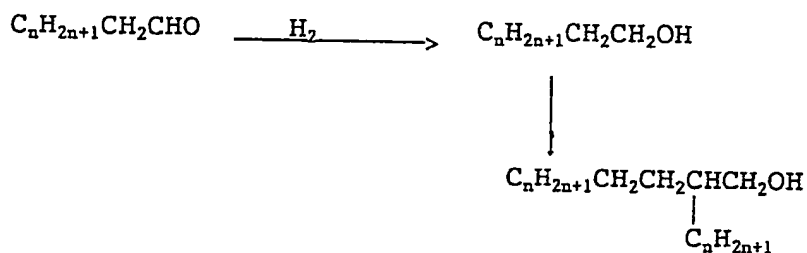
Eine Vielzahl von Reaktorschemata kann zur optimalen Umwandlung der Olefinreaktanten in einem kontinuierlichen Reaktor verwendet werden. Beispielsweise können miteinander verbundene Reaktoren unterschiedliche Katalysatorsysteme verwenden. Der

erste Reaktor kann einen Phosphin-Rhodiumkomplekxkatalysator verwenden, der selektiv 1-n-Olefine umwandelt und direktes Entlüften des Produkts verwendet. Dieser kann mit einem zweiten Reaktor verbunden sein, der einen Phosphin-kobaltkomplekxkatalysator enthält, der die linearen innenständigen Olefine über Isomerisierung-Hydroformylierung umwandelt. Alternativ kann in dem ersten Reaktor Kobalt allein verwendet werden, gefolgt von einem Phosphinkobaltkomplex.

Hydroformylierung-Aldolisierung

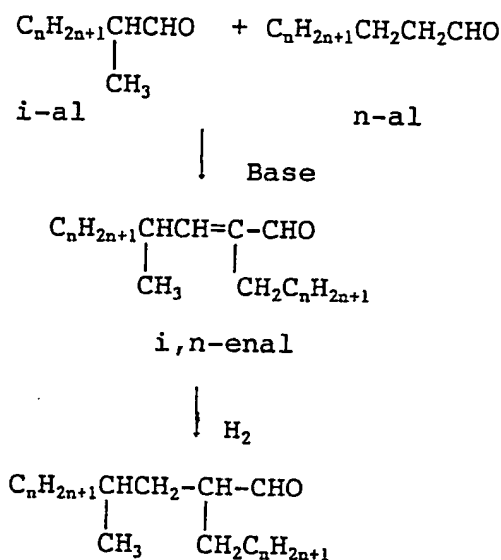
rung "n-Hydroxyanal" ist, der aus der Aldolisierung resultierende ungesättigte Aldehyd "n,n-enal" ist, der selektiv hydrierte gesättigte Aldehyd "n,n-anal" ist und der am Ende vorhandene hydrierte gesättigte Alkohol "n,n-anol" ist. Die n-n-Prefixe zeigen, daß beide Segmente der Aldolverbindungen von dem endständigen, d. h. normalen (n-)Hydrierungsprodukt abgeleitet sind.

Die hydrierten gesättigten Alkoholprodukte der Hydroformylierung können auch durch die Guerbet-Reaktion der aus dem Aldehyd-Primärprodukt der Hydroformylierung produzierten Alkohole erzeugt worden sein, z. B.



Die Guerbet-Reaktion ist auch eine basisch und durch Metall katalysierte Umwandlung. Sie wird bei erhöhten Temperaturen unter gleichzeitiger Entfernung des Kondensationsprodukts Wasser durchgeführt.

Geringe Mengen an iso-Aldehydkomponenten der Aldehydproduktmischung können auch in einer sogenannten gekreuzten Aldolisierungsreaktion mit dem n-Aldehyd umgewandelt werden:

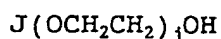


Die Geschwindigkeit des obigen gekreuzten Aldolisierungsverfahrens ist langsamer als die der einfachen Aldolisierung. Allerdings nimmt die relative Geschwindigkeit der gekreuzten Aldolisierung mit ansteigender Temperatur und abnehmenden n/i-Aldehydverhältnissen zu. Das letztere kann durch die Zugabe von zusätzlichem i-Aldehyd zu der Reaktionsmischung erreicht werden.

Die Aldolisierungsstufe kann separat durchgeführt werden, indem die Aldehydprodukt-Zwischenstufen in Gegenwart eines basischen Katalysators kondensiert werden. Hydroformylierung und Aldolisierung-plus-Hydroformylierung können kombiniert werden, indem die Hydroformylierung in Gegenwart der oben beschriebenen auf einen Übergangsmetallkomplex basierenden Katalysatoren plus basischem Aldolkatalysator durchgeführt wird.

Eine bevorzugte Art der kombinierten Hydroformylierung-Aldolisierung wird in Gegenwart von Trialkylphosphin-Rhodiumcarboxylhydrid plus Trialkylphosphin-Hydroformylierungskatalysatorsystem im Überschuß plus basischem Aldolkatalysator wie Kaliumhydroxid durchgeführt.

Um das vorliegende kombinierte Hydroformylierung-Aldolisierungsverfahren in einer bevorzugten homogenen flüssigen Phase durchzuführen, ist die Auswahl des Lösungsmittels wichtig. Das bevorzugte Lösungsmittel löst alle der sehr unterschiedlichen Komponenten des Reaktionssystems auf. Das Lösevermögen für den unpolaren Olefinreaktanten und polaren alkalischen Katalysator und Wasser als Nebenprodukt ist daher ein Kompromiß. Alkohole, insbesondere Kohlenwasserstoffoxyethylalkohole bilden eine hervorragende Wahl. Sie können die Formel



aufweisen, in der J = C₁- bis C₄-Alkyl, vorzugsweise primäres Alkyl und am meisten bevorzugt Methyl, substituiertes oder nicht substituiertes C₆- bis C₁₀-Phenyl und vorzugsweise Phenyl ist und j 1 bis 8, vorzugsweise 3 bis 8 ist. Wünschenswerte Lösungsmittel schließen Methoxytriglykol, CH₃(OCH₂CH₂)₃OH, und Phenoxyethanol, PhOCH₂CH₂OH, ein. Im allgemeinen bestimmt der Gewichtsanteil des relativ unpolaren Kohlenwasserstoffsegments J zu dem hochpolaren Oligo(-oxyethyl)alkoholsegment die relative Lösungskraft für die unpolaren gegenüber den polaren Komponenten der Reaktionsmischung. Demzufolge kann dieser Lösungsmitteltyp leicht für jede spezielle Anwendung des vorliegenden Verfahrens optimiert werden.

In einem kontinuierlichen kombinierten Hydroformylierung-Aldolisierungsverfahren ist das Entlüften des Produkts wegen der hohen Siedepunkte der Aldolkondensationsprodukte schwieriger zu realisieren. Daher ist ein direktes Entlüften des Produkts nicht allgemein möglich. Rezirkulierungsentlüften, wäßrige Katalysatorabtrennung und chemische Katalysatorrückgewinnung sind bevorzugt. Aufgrund des hohen Siedepunktes der Aldolkondensationsprodukte wird die Abtrennung von den nicht umgesetzten Komponenten des Destillateinsatzmaterials durch fraktionierte Destillation erleichtert. So können Destillateinsatzmaterialien mit breiterem Kohlenstoffbereich Reaktionsmischungen liefern, die

für die Aldol-Aldehyd- oder Aldol-Alkoholtrennung durch fraktionierte Destillation geeignet sind.

Da hohe Aldolisierungsgeschwindigkeiten in dem kombinierten Verfahren leicht erreicht werden können, können die Reaktionsparameter leicht eingestellt werden, um entweder die ungesättigten oder gesättigten Aldehyde als überwiegende Produkte zu liefern. Kurze Reaktionszeiten und niedrige Olefinumwandlungen, vorzugsweise unter 50 %, plus hohe Basenkonzentrationen begünstigen den ungesättigten Aldehyd. Meistens ist allerdings das gesättigte Aldolkondensationsprodukt erwünscht. Dies ist natürlich das bevorzugte hochumgewandelte Produkt.

Aufgrund der verbesserten thermischen Stabilität des vorliegenden Trialkylphosphin-Rhodiumcarbonylhydrid-Hydroformylierungskatalysators können die Aldolkondensationsprodukte entlüftet oder abdestilliert werden, ohne den Katalysator zu beeinträchtigen. Starke Basen haben allerdings einen nachteiligen Effekt auf die thermische Stabilität des Systems. Sie können entweder vor der Destillation entfernt werden oder durch schwächer basische Aldolisierungskatalysatoren wie Amine und Schiff'sche Basen ersetzt werden. Beispielsweise können basische Ionenaustauscherharze abfiltriert werden. Für bekannte anwendbare Aldolisierungskatalysatoren wird auf Band 16, Kapitel 1 der Monographie "Organic Reactions", editiert von A. C. Cope et al., veröffentlicht von J. Wiley & Sons, Inc., New York, NY 1968 verwiesen.

Die bevorzugten Konzentrationen der starken anorganischen Base, d. h. Alkalihydroxid, als Aldolisierungskatalysator ist niedrig, zwischen etwa 0,01 und 1 %, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 %. Natürlich haben geringe Alkalikonzentrationen einen weniger nachteiligen Effekt auf die Stabilität des Reaktionssystems.

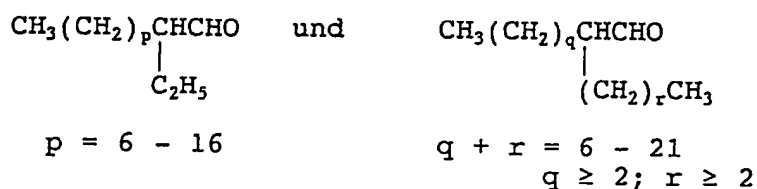
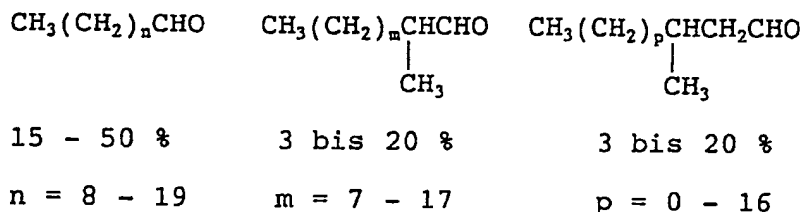
Aldehydprodukte und Derivate

Das vorliegende Hydroformylierungsverfahren, insbesondere die bei hohem Druck stattfindende, mit Kobalt katalysierte Reaktion, führt zu einzigartigen semilinearen Mischungen von Aldehyden. Aufgrund der in dem Hydroformylierungseinsatzmaterial gefundenen

spezifischen Mischung von Olefinen ist es nun möglich, eine Mischung von Aldehyden zu erhalten, die in keiner anderen Weise wirtschaftlich hergestellt werden kann. Die erfindungsgemäßen Aldehydprodukte sind vielseitige chemische Zwischenstufen. Sie können leicht in Alkohole, Acetale, Carbonsäuren und Amine überführt werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen und deren Esterweichmacher- und ethoxylierten Tensidderivaten sind ausgeprägt und erwünscht. Sie spiegeln den semilinearen Charakter ihrer Aldehydvorläufer wieder.

Die semilinearen Aldehydzusammensetzungen weisen weniger als eine Verzweigung pro Molekül auf. Sie haben vorzugsweise C_{11} - bis C_{21} -, am meisten bevorzugt C_{11} - bis C_{18} -Kohlenstoffatome pro Molekül; sie umfassen 15 bis 50 Gew.% n-Aldehyd, der vorzugsweise ihr überwiegender Bestandteil ist. Weitere signifikante Komponenten sind 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigter Aldehyd und 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigte Aldehyde. Diese Komponenten bilden vorzugsweise mehr als 40 %, insbesondere mehr als 50 % der gesamten. Ähnliche Mischungen der semilinearen C_{10} - bis C_{21} -Aldehyde besitzen Alkylgruppen, die sie zu geeigneten Zwischenstufen für Tenside mit geeigneter biologischer Abbaubarkeit macht.

Die zur Bildung der vorliegenden Aldehydmischungen führenden Reaktionen wurden zuvor beschrieben. Die Strukturformeln und Prozentsätze der Aldehyd-Schlüsselbestandteile sind in der folgenden Aufstellung gezeigt:



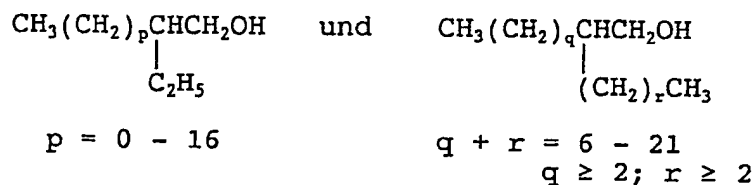
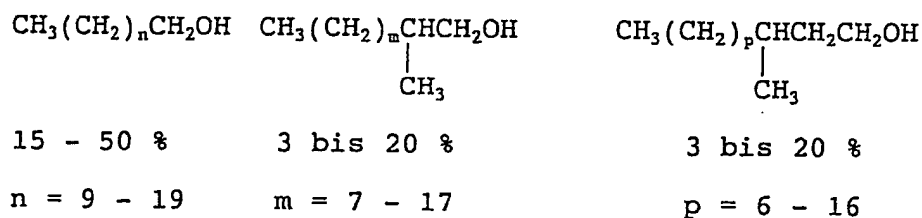
3 bis 20 %

Eine beispielhafte Aldehydmischung ist ein semilinearer isomerer C_{11} -Aldehyd mit weniger als einer Verzweigung pro Molekül, der 15 bis 50 % Undecanal, 3 bis 20 % 3-Methyldecanal und 3 bis 20 % 2-Methyldecanal umfaßt, wobei die C_{11} -Aldehyde zusammen mehr als 40 % der Gesamten bilden. Eine weitere beispielhafte Zusammensetzung ist ein semilinearer isomerer C_{13} -Aldehyd mit weniger als einer Verzweigung pro Molekül, der 15 bis 50 % Tridecanal, 3 bis 20 % 3-Methyldodecanal und 3 bis 20 % 2-Methyldodecanal, wobei die C_{13} -Aldehyde zusammen mehr als 40 % des Gesamten bilden. Die Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht.

Trotz des hohen Schwefelgehaltes deren olefinischer Einsatzmaterialvorläufer sind die vorliegenden Aldehydmischungen vorzugsweise von niedrigem Schwefelgehalt. Sie weisen weniger als 1 000 ppm, insbesondere weniger als 200 ppm Schwefel auf. Destillierte Aldehydmischungen von engem Siedebereich, die vorwiegend isomere Aldehyde mit der gleichen Kohlenstoffzahl enthalten, sind bevorzugte Zusammensetzungen mit wenig Schwefel.

Ein bevorzugter Typ von Derivaten der vorliegenden Aldehydmischungen sind die entsprechenden Mischungen primärer Alkohole. Sie umfassen semilineare C_{11} - bis C_{21} -Alkoholmischungen, die weniger als eine Verzweigung pro Molekül aufweisen und 15 bis 50

% n-Alkohol, 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigten Alkohol und 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigten Alkohol umfassen. Die C_{11} - bis C_{21} -Alkohole enthalten vorzugsweise außerdem 3 bis 20 % 2-Ethyl- und höhere 2-Alkyl-verzweigte Alkohole. Diese Alkoholbestandteile und deren Gewichtsprozentsätze sind durch Formeln in der folgenden Tabelle definiert:



3 bis 20 %

Die bevorzugten Untergruppen dieser Alkoholmischungen sind die gleichen wie die ihrer Aldehydvorläufer. Die obigen drei Typen von Komponenten stellen vorzugsweise mehr als 40 %, vorzugsweise mehr als 50 % der Gesamten. Die Mischungen aus semili-nearen primären C_{11} - bis C_{15} -Alkoholen liefern Esterweichmacher mit vorteilhaften Tieftemperatureigenschaften. In ähnlicher Weise sind die C_{10} - bis C_{21} -Alkohole Zwischenstufen für biologisch abbaubare Tenside.

Die auf den vorliegenden Alkoholen basierenden Weichmacher-ester sind neutrale Alkylester von mono-, di- oder tribasischen Carbonsäuren und Phosphorsäuren, wie phosphoriger, Phosphor- und Phosphonsäure. Im Durchschnitt weisen ihre Alkylgruppen weniger als eine Alkylverzweigung auf und umfassen 15 bis 50 % n-Alkyl-, 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigte Alkyl- und 3 bis 20 % 2-Methyl-

verzweigte Alkylgruppen, und zusammen repräsentieren sie vorzugsweise mehr als 40 % der Gesamten.

Beispielhafte und bevorzugte Typen der vorliegenden Weichmacherezusammensetzungen sind Alkylbenzoate, Dialkylphthalate, Dialkyladipate, Trialkyltrimellitate, Trialkylphosphate, Trialkylphosphite, Dialkylbenzolphosphonate.

Die am meisten bevorzugten Weichmacheresterderivate der vorliegenden Alkohole sind die Dialkylphthalatester. Sie werden hergestellt, indem nach bekannten Verfahren die C₁₁- bis C₁₅-Alkoholmischung mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt wird. Die beiden Alkylgruppen dieser Ester weisen durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung auf und umfassen 15 bis 50 % n-Alkyl-, 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigte Alkyl- und 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigte Alkylgruppen. Zusammen repräsentieren sie vorzugsweise mehr als 40 % der Gesamten.

Ein bevorzugter erfindungsgemäßer beispielhafter Phthalat-ester ist Tridecylphthalat mit Tridecylgruppen, die durchschnittlich weniger als einer Alkylverzweigung umfassen und 15 bis 50 % n-Tridecyl-, 3 bis 20 % 3-Methyl-dodecyl- und 3 bis 20 % 2-Methyl-dodecylgruppen umfassen, wobei die Tridecylgruppen zusammen vorzugsweise mehr als 40 % der Gesamten repräsentieren.

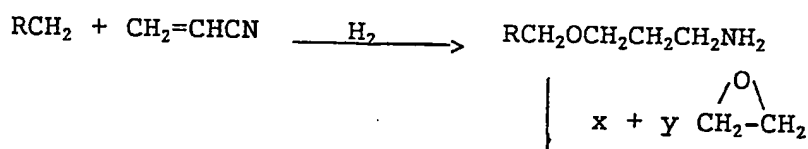
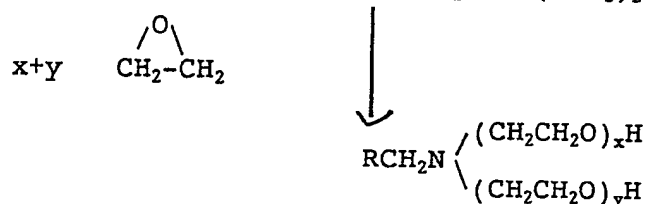
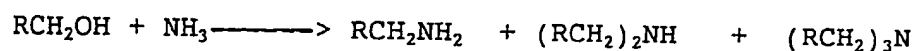
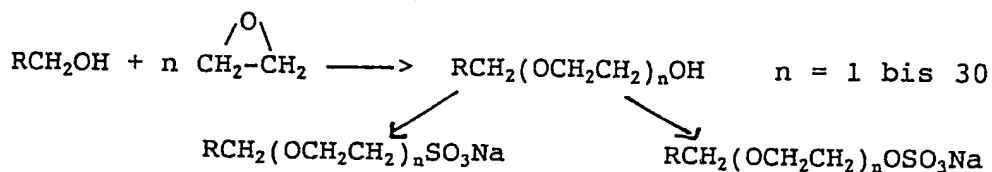
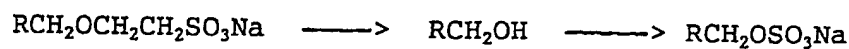
Die Weichmacherester der erfindungsgemäßen semilinearen Alkohole können auch verwendet werden, um thermoplastische Harze, insbesondere die Vinylharze, weich zu machen. Geeignete Harze schließen von Vinylchloridmonomer abgeleitete PVC-Harze sowie Copolymere aus Vinylchlorid und anderen einfach oder zweifach olefinisch ungesättigten, mit diesem copolymerisierbaren Monomere ein. Die Weichmacher können auch zusammen mit anderen Polymeren oder Mischungen daraus verwendet werden, einschließ-lich beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylbutyral, Polyvinylidenchlorid, Polyethylacrylat, Polymethylacrylat und Polymethylmethacrylat. Bevorzugt sind Vinylhalogenide wie Polyvinylchlorid und Copolymere aus Vinylhalogenide wie solchen, die mindestens 70 Gew.% Vinylhalogenid, z. B. Vinylchlorid, enthalten. Die Weichmacher werden üblicherweise in effektiv weichmachenden Mengen verwendet und im allgemeinen von

etwa 1 bis 200 Gewichtsteilen Weichmacher auf 100 Gewichtsteile Harz und vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteile Weichmacher auf 100 Teile Harz. Weich-Harze, die die erfindungsgemäßen Ester enthalten, zeigen hervorragende Tieftemperaturbiegsamkeit, Hochtemperaturstabilität und verringerte Flüchtigkeit.

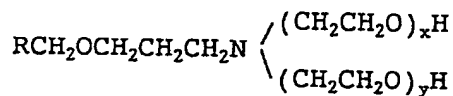
Einige der Ester von Monocarbonsäuren, insbesondere die Essigsäureester der vorliegenden semilinearen C_{11} - und C_{12} -Alkohole, sind auch als Lösungsmittel brauchbar. Die Alkylgruppe dieser Ester besitzt auch weniger als eine Verzweigung pro Molekül und umfaßt 15 bis 50 % n-Alkyl-, 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigte Alkyl- und 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigte Alkylgruppen.

Die erfindungsgemäßen semilinearen, primären C_{11} - bis C_{21} -Alkohole sind attraktive Zwischenstufen für ethoxylierte und/oder propoxylierte nicht-ionische Tenside. Sulfatierte oder sulfonierte Tenside, die entweder von den vorliegenden Alkoholen oder deren ethoxylierten und/oder propoxylierten Derivaten abgeleitet sind, sind von anionischem Charakter. Die bevorzugten kationischen Tensidderivate dieser Alkohole sind primäre, sekundäre und tertiäre Amine, ethoxylierte und/oder propoxylierte tertiäre Amine und deren quartäre Ammoniumsalze, insbesondere in ihrer Ammoniumsalzform. Die semilineare Alkylgruppe der Alkoholvorläufer beeinflußt die biologische Abbaubarkeit aller drei Klassen von Tensiden vorteilhaft. Außer von dem hydrophil/lipophilen Gleichgewicht hängen die Eigenschaften der erfindungsgemäßen nicht-ionischen, anionischen und kationischen Tensidmischungen von der Anwesenheit der semilinearen isomeren primären C_{11} - bis C_{21} -Alkylgruppen ab, die von den vorliegenden Alkoholen stammen.

Die nicht-ionischen, anionischen und kationischen Tensidderivate der vorliegenden semilinearen Alkohole werden nach bekannten Verfahren erzeugt. Ihre Erzeugung wird durch das folgende Reaktionsschema illustriert, bei dem das Symbol der C_8 - bis C_{21} -Alkoholreaktanten RCH_2OH ist.



$$x + y = 2 - 30$$



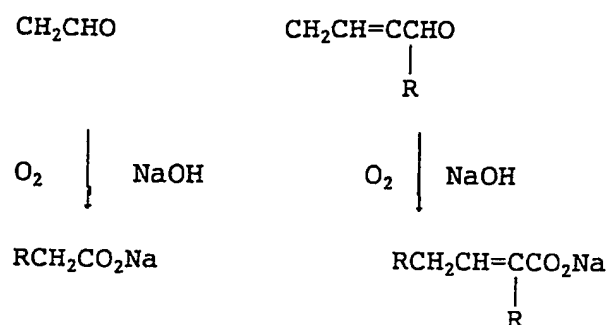
Wie durch die Produktformel des obigen Schemas gezeigt wird, sind die bevorzugten semilinearen Tenside ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nicht-ionischen Tensiden bestehend aus ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkoholen; der Gruppe von anionischen Tensiden bestehend aus Alkylsulfaten, ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkylsulfaten oder Alkansulfonaten; der Gruppe von kationischen Tensiden bestehend aus Alkylaminen, ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkylaminen, ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkyloxypropylaminen und quartären Salzen dieser Alkylamine und Alkyloxypropylamine, bei denen die isomeren C₁₁- bis C₂₁-Alkylgruppen der Tenside durchschnittlich weniger als eine Verzweigung pro Molekül aufweisen und 15 bis 50

% n-Alkyl-, 3 bis 20 % 3-Methylalkyl-, 3 bis 20 % 2-Methylalkyl- und 3 bis 20 % 2-Ethyl- und höhere n-Alkylgruppen umfassen, die zusammen mehr als 50 % der Gesamten repräsentieren. Diese Verbindungen enthalten vorzugsweise kein vollständig substituiertes, d. h. quartäres, Kohlenstoffatom.

Eine bevorzugte Unterklasse der vorliegenden Tenside ist die der ethoxylierten höheren C_{11} - bis C_{21} -, vorzugsweise höheren C_{12} - bis C_{16} -Alkohole, bei denen die Alkylgruppen semilinear und wie oben definiert sind und der ethoxylierte Teil 1 bis 30 Ethoxyeinheiten enthält. Diese ethoxylierten semilinearen Alkohole sind im Vergleich zu den entsprechenden ethoxylierten verzweigten oder linearen Alkohole günstiger. Sie sind bessere Benetzungsmittel als die linearen Derivate. Vom praktischen Standpunkt aus liegt ihre biologische Abbaubarkeit in der gleichen Größenordnung wie die der teureren linearen Verbindungen.

Ein besonders bevorzugtes, nicht-ionisches Tensid ist ein semilinear-er isomerer ethoxylierter Tridecylalkohol mit 1 bis 30 Ethoxyeinheiten, bei dem die isomeren Tridecylgruppen wie oben definiert sind.

Die erfindungsgemäßen semilinearen C_{11} - bis C_{21} -Aldehyde können außerdem vorteilhafterweise zur Herstellung von Tensiden verwendet werden. Carbonsäure-tenside dieses anionischen Typs können durch die Oxidation dieser Aldehyde oder deren Aldol-Aldehydderivate durch molekularen Sauerstoff hergestellt werden. Beispielsweise werden mit den n-Aldehydverbindungen die folgenden Umwandlungen durchgeführt:



Beispiele

Nachfolgend werden Beispiele gegeben, um das beanspruchte Hydroformylierungsverfahren zu illustrieren, aber nicht, um die Erfindung einzuschränken. Vor den Beispielen werden die gecrackten Destillateinsatzmaterialien beschrieben. Die Beschreibung der Einsatzmaterialien behandelt die Strukturtypen und Mengen an vorhandenen reaktiven Olefinen detailliert, da diese Information eine Schlüsselkomponente der Erfindung ist. Daher werden die verwendeten Hydroformylierungsverfahrenswesen bei niedrigem und hohem Druck und die Produktaufarbeitung hervorgehoben. Dann werden die Beispiele der tatsächlichen Hydroformylierungsversuche in Gruppen entsprechend der verwendeten Einsatzmaterialien und Katalysatoren angegeben. Die zusammengefaßten Resultate dieser Experimente werden auch in Tabellen angegeben.

Die mit Kobalt katalysierte, bei hohem Druck erfolgende Hydroformylierung von gecrackten Destillatfraktionen ist besonders detailliert beschrieben. Die semilinearen Aldehydprodukte mit verschiedenen Kohlenstoffzahlen sind charakterisiert. Deren Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen wird auch hervorgehoben. Schließlich wird die Umwandlung der Alkohole zu Phthalat-ester-Weichmachern und Ethoxylat-Tensiden diskutiert. Einige Vergleichswerte für Weichmacher- und Tensideigenschaften werden auch geliefert.

Einsatzmaterialien

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Einsatzmaterialien waren Fraktionen aus flüssigen Destillaten, die durch Fluidkoken oder Flexikoken im Temperaturbereich von 482 bis 538°C (900 bis 1 000°F) hergestellt worden waren. Als thermische Crackverfahren bei hoher Temperatur erzeugen Fluidkoken und Flexikoken Destillatflüssigkeiten und als Rückstand vorliegenden Koks aus Vakuumrückständen. Beim Fluidkoken werden nur die Destillatprodukte verwendet. Die Vakuumrückstandeinsatzmaterialien und die thermische Crackstufe von Fluidkoken und Flexikoken sind identisch. Das Flexiverkokungsverfahren wird allerdings weiter in die Raffinerie integriert, indem der Koks zur Herstellung von Gas mit niedrigem Heizwert verwendet wird. Fluidkoken ist in den zuvor diskutierten US-A-2 905 629, US-A-2 905 733 und US-A-2 813 916 offenbart. Flexikoken ist in US-A-3 661 543, US-A-3 816 084, US-A-4 055 484 und US-A-4 497 705 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird.

Der Schlüsselfaktor zur Herstellung des hocholefinischen Einsatzmaterials ist das thermische Cracken bei hoher Temperatur. Ein weiterer wichtiger Faktor ist allerdings die Herkunft und Vorbehandlung der zu crackenden Erdölrückstände. Die überwiegenden 1-n-Olefinkomponenten des vorliegenden Einsatzmaterials von der Anwesenheit von n-Alkylgruppen im Einsatzmaterial abhängen. Diese Olefine werden durch Cracken und Dehydrieren von n-Alkylaromaten und Paraffinen gebildet. Früher war die Molekularstruktur von höher siedenden Kokerdestillaten nicht bekannt. Daher wurden die erfindungsgemäßen erwünschten Einsatzmaterialien nicht erkannt.

Die Fluidkokerdestillateinsatzmaterialien wurden aus einem nordwestamerikanischen Rohöl erzeugt. Die Flexikokerdestillate wurden aus gemischten Rohölen aus südwestamerikanischer und mittelöstlicher Herkunft hergestellt. Ihre Zusammensetzungen und die anderer gecrackter Destillate verschiedener Herkunft waren bemerkenswert ähnlich.

Eine erfindungsgemäß wichtige Stufe war die Strukturanalyse und Identifizierung der bevorzugten Destillateinsatzmaterialien.

Da diese Einsatzmaterialien außerordentlich komplex sind, wurden mehrere analytische Techniken verwendet. Die Einsatzmaterialien wurden unter Verwendung von Kapillargaschromatographen und Gaschromatographen (GC) mit gepackten Säulen analysiert. Das Kapillar-GC war mit 50 m oder 30 m mit Methylsilikonen beschichteten Quarzsäulen ausgestattet, um die individuellen Komponenten zu bestimmen. Die Schwefelverbindungen wurden unter Verwendung eines dualen Detektorsystems ebenfalls durch Kapillar-GC analysiert. Der Säulenausfluß wurde in gleiche Teile geteilt und einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem schwefelspezifischen Detektor zugeführt. Schwefel wurde entweder durch einen HallTM-elektrolytische Leitfähigkeitsdetektor mit einem linearen Ansprechvermögen auf Schwefel oder einem Hewlett-Packard flammenphotometrischen Detektor mit einer beinahe quadratischen Abhängigkeit von der Schwefelkonzentration bestimmt.

Ein hochauflösendes 400 MHz-Protonenkernelnresonanzspektrometer (NMR) wurde verwendet, um die verschiedenen Typen von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Olefinen, zu bestimmen.

Die Struktur der Schlüsselverbindungen des Einsatzmaterials und der Produkte wurden durch kombinierte Gaschromatographie/-Massenspektroskopie (GC/MS) bestimmt. Ein Finnigan TSQ-46B Dreistufen-Quadrupol GC/MS/MS wurde im Einstufenmodus verwendet. Sowohl Elektronenstoßionisation (EI) als auch chemische Ionisation (CI) wurden zur Ionisierung der Komponenten verwendet. EI lieferte Informationen über die Struktur der Molekülfragmente. Sie war besonders erfolgreich bei der Bestimmung der Struktur der 2-Alkyl-verzweigten Aldehyde basierend auf den Fragmenten, die aus der McLafferty-Umlagerung resultierten. CI wurde unter Verwendung von Ammoniak und deuteriertem Ammoniak als Reagensgas zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Verbindungsklasse der Komponenten verwendet.

Die schwefelhaltigen Ionen wurden auf Grundlage des Auftretens damit verbundener Isotopenpeaks erkannt. Das natürliche Vorkommen des ³⁴S-Isotops ist etwa 4 % des ³²S-Isotops. Daher zeigt sich neben dem Peak des ³²-S-Fragments ein entsprechend

schwächerer Peak mit einem um 2 höheren m/z -Wert von der isoto-
pen ^{34}S -Gruppe.

Elementar- und Gruppenanalysetechniken wurden verwendet, um
den Gesamtschwefel-, Mercaptanschwefel- und Gesamtstickstoff-
gehalt zu bestimmen.

Kokernaphtha

Die Zusammensetzung von mehreren Kokernaphthadestillaten
wurden unter Verwendung von temperaturprogrammierten 30 und 50
m-Säulen durch Kapillar-GC analysiert. Die Schlüsselverbindungen
der Mischung wurden durch GC/MS mit Hilfe von Standards wie
erfordert analysiert.

Das Kapillargaschromatogramm aus Figur 1 wurde unter Ver-
wendung einer 30 m-Säule mit FID- und S-Detektor erhalten, um
die Verteilung der Kohlenwasserstoff- und Schwefelverbindungen
in einem Flexikokernaphtha zu zeigen.

Das GC der Kohlenwasserstoffe (und organischer Verbindungen
im allgemeinen) am Boden der Figur zeigt, daß die bedeutendsten
einzelnen Typen von Komponenten im C_6 - bis C_{10} -Bereich die 1-n-
Olefine (C_n), gefolgt von den n-Paraffinen C_n , sind. Dieses
Verhältnis ist etwa 1,3. Dieses Verhältnis ist sehr empfindlich
gegenüber den Crackbedingungen, insbesondere der Temperatur.
Unter den aromatischen Verbindungen sind Toluol, Xylol und Tri-
methylbenzole die Hauptkomponenten in diesem Kohlenstoffbereich.

Das obere schwefelspezifische Chromatogramm zeigt, daß die
in größerer Menge vorhandenen Schwefelverbindungen Aromaten
waren: Thiophen, Mono-, Di- und Trimethylthiophene. Die geringe-
re Menge Schwefelverbindungen waren aliphatische Thiole.

Figur 1 zeigt, daß die GC-Retentionszeiten und die Siede-
punkte der thiophenischen Schwefelverbindungen und die der aroma-
tischen Kohlenwasserstoffverbindungen größtenteils zusammenfal-
len. Beide unterscheiden sich von dem Siedebereich der in größe-
ren Mengen vorhandenen Olefinverbindungen.

Daher ist es möglich, hocholefinische C_6 -, C_7 - und C_8 -Destil-
latfraktionen abzutrennen, die im wesentlichen frei von aromati-
schen Schwefelverbindungen sind. Die geringeren Mengen an Thiol-

komponenten in diesen Fraktionen können entfernt werden durch Alkaliwäsche oder indem sie durch oxidative Verfahren in höher siedende Verbindungen umgewandelt werden, die dann leicht destillativ abgetrennt werden können.

Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung des Fluidkokernaphtha wurde mit einem mit einer 50 m-Säule ausgestatteten Kapillar-GC analysiert, das eine höhere Auflösung der Komponenten lieferte. Die 1-n-Olefine und n-Olefine waren in dieser Reihenfolge wieder die Haupttypen der Komponenten. Das vollständige Chromatogramm ist in Figur 1 der Hauptanmeldung gezeigt.

Die entsprechenden 1-n-Olefin- zu n-Paraffin-Verhältnisse des Fluidkokernaphtha sind in Tabelle 1 gezeigt. Im C₆- bis C₁₂-Bereich liegen diese Verhältnisse im Bereich von etwa 1,1 bis 2,1. Im allgemeinen steigt das 1-n-Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis mit zunehmender Kohlenstoffzahl.

Tabelle I

1-n-Olefin- zu n-Paraffinkomponenten von Fluidkokernaphtha

| Kohlenstoffzahl | Komponente, GC% | | Verhältnis Olefin:Paraffin |
|-----------------|-----------------|------------|----------------------------|
| | 1-n-Olefin | n-Paraffin | |
| 3 | 0,120 | 0,169 | 0,7101 |
| 4 | 0,193 | 0,307 | 0,6287 |
| 5 | 0,418 | 0,523 | 1,7992 |
| 6 | 1,298 | 0,924 | 1,4048 |
| 7 | 1,807 | 1,496 | 1,2079 |
| 8 | 2,223 | 1,960 | 1,1342 |
| 9 | 2,164 | 1,651 | 1,3107 |
| 10 | 2,215 | 1,483 | 1,4936 |
| 11 | 1,534 | 0,989 | 1,5511 |
| 12 | 0,623 | 0,299 | 2,0836 |
| 3-12 | 12,295 | 9,801 | 1,2545 |

Wie in Tabelle I zusammengefaßt, enthält im C₃- bis C₁₂-Bereich das Naphtha 12,3 % 1-n-Olefine und 9,8 % n-Paraffine. Daher betrug das gesamte 1-n-Olefin- zu n-Paraffin-Verhältnis 1,25.

Das Verhältnis von 1-n-Olefinen zu n-Paraffinen ist ein Hauptfaktor, der anzeigt, ob ein gegebenes thermisch gecracktes Destillat ein geeignetes Einsatzmaterial für das vorliegende Verfahren ist oder nicht, insbesondere im Fall der auf Kobalt basierenden Katalysatoren. Das Verhältnis sollte über 1 und vorzugsweise über 1,2 sein.

Niedrigere Cracktemperaturen führen zu erniedrigten Olefin-/Paraffin-Verhältnissen. Beispielsweise ergibt verzögertes Verkoken, das bei einer tieferen Temperatur durchgeführt wird als Fluidkoken, Destillate mit niedrigeren Verhältnissen. Eine Analyse einer Naphthafraktion aus einem verzögerten Verkoker ergab im Durchschnitt ein 1-n-Olefin/n-Paraffin-Verhältnis von 0,3, wie durch Tabelle II gezeigt wird.

Tabelle II

1-n-Olefin- zu n-Paraffinkomponenten von Naphtha aus dem verzögerten Verkoker

| Kohlenstoffzahl | Komponente GC% | | Verhältnis Olefin-/Paraffin |
|-----------------|----------------|------------|-----------------------------|
| | 1-n-Olefin | n-Paraffin | |
| 6 | 1,956 | 5,008 | 0,3850 |
| 7 | 2,344 | 7,352 | 0,3188 |
| 8 | 1,879 | 6,707 | 0,2802 |
| 9 | 1,492 | 4,148 | 0,3596 |
| 10 | 0,374 | 0,994 | 0,3763 |
| 6-10 | 8,045 | 24,209 | 0,3323 |

Ein Vergleich der Olefin/Paraffinverhältnisse aus Tabelle I und Tabelle II zeigt, daß Fluidkoken ein etwa 4 mal größeres Olefin/Paraffinverhältnis liefert als verzögertes Verkoken.

Viele der anderen Komponenten des Naphtha wurden auch identifiziert. Einige der illustrativen Details werden in einer Diskussion bestimmter Destillatfraktionen gegeben.

Die breite C_3 - bis C_{12} -Kokernaphthafraktion wurde unter Verwendung eines Säulenäquivalents von 15 theoretischen Böden mit einem Rückflußverhältnis von 10 fraktioniert destilliert, um an Olefinen und Paraffinen einer bestimmten Kohlenstoffanzahl reiche Destillate herzustellen. Die bei der Destillation des Naphtha erhaltenen Siedebereiche und Mengen der Destillatfraktionen sind in den Tabellen III und IV gezeigt. Die 1-n-Olefin- und n-Paraffinkomponenten und einige wenige vorhandene aromatische Schlüsselkohlenwasserstoffe sind auch gezeigt.

Tabelle III
1-n-Olefin- und n-Paraffinkomponenten^a von C₉ bis C₁₂-Destillatfraktionen von Fluidkernaphtha

[illegible]

- ^a 1-C_n und C_n sind Symbole für n-Olefine einer bestimmten Kohlenstoffzahl beziehungsweise n-Paraffine einer bestimmten Kohlenstoffzahl.
^b Atmosphärenäquivalent: Diese Fraktion wurde zwischen etwa 90 und 99°C bei 20 mm erhalten.
^c Atmosphärenäquivalent: diese Fraktion wurde zwischen 99 und 107°C bei 20 mm erhalten.

Tabelle IV

Relative Mengen der verschiedenen Typen von Olefinen in Fluidkokernaphtha, bestimmt durch 400 MHz-Protonen-NMR-Spektroskopie

| Naphtha Kohlenstoff- zahl | Molprozentverteilung der verschiedenen Typen von Olefinen | | | | | | | | | | | Rück- stand |
|------------------------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|----------------|
| | C ₄ -C ₁₂ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | | |
| Anfangssiedepunkt, °F | - | 80- | 140- | 195 | 245- | 254- | 293- | 335- | 374- | 410- | 425- | |
| Endsiedepunkt, °F | -410 | -100 | -150 | 205 | -257 | -262 | -330 | -359 | -390 | -425 | -- | |
| Olefin I: -CH = CH ₂ | 37 | 31 | 50 | 42 | 36 | 32 | 44 | 43 | 39 | 36 | 16 | |
| Olefin II: -CH = CH- | 20 | 25 | 18 | 25 | 26 | 26 | 22 | 22 | 23 | 28 | 28 | |
| Olefin III: -C = CH ₂ | 17 | 13 | 15 | 14 | 22 | 22 | 14 | 14 | 12 | 11 | 15 | |
| Olefin IV: -C = CH- | 12 | 22 | 10 | 8 | 6 | 07 | 08 | 12 | 10 | 11 | 21 | |
| konjugiertes Diolefin ^a | 14 | 10 | 8 | 1 | 11 | 13 | 12 | 15 | 16 | 14 | 20 | |

^a Die Werte für konjugiertes Dien sind nur Näherungen.

Die Resultate zeigen, daß im C_5 - bis C_{10} -Bereich Destillate, die etwa 15,1 bis 29,6 % individuelle 1-n-Olefine enthalten, hergestellt werden können. Im Fall der höher siedenden Fraktionen war die Trennung schwieriger und daher betrug der maximale 1-n-Olefin-Prozentsatz im Fall von 1-Dodecen 12,7%. Die Trennung von C_{10} -, C_{11} - und C_{12} -Fraktionen wurde durch Anwesenheit von Wasser in dem Destillationsgefäß nachteilig beeinflusst. Dieser Effekt könnte durch Entfernen des Wassers im Vakuum eliminiert werden.

Die C_4 - bis C_{12} -Naphtha- und ausgewählten Destillatfraktionen daraus wurden auch unter Verwendung eines JEOL GX 400 MHz Spektrometers durch Protonen-NMR untersucht. Figur 2 zeigt das NMR-Spektrum des olefinischen Bereichs des Naphthas mit einer Darstellung der mit den vinylischen Protonen der verschiedenen Typen von Olefin verbundenen chemischen Verschiebung. Eine quantitative Bestimmung der olefinischen Protonen der verschiedenen Typen von Olefinen wurde verwendet, um die Linearität des Olefins zu bestimmen. Die relativen Mol.% von Olefinen mit verschiedener Kohlenstoffzahl wurden auf Grundlage der Mengen der unterschiedlichen Typen von olefinischen Protonen berechnet. Die Resultate dieser Berechnungen sind in Tabelle IV gezeigt.

Die Werte aus Tabelle IV zeigen, daß die Typ I Olefine, d. h. monosubstituierte Ethylene, der überwiegende Typ von Olefinen in allen Destillatfraktionen sowie in dem C_4 - C_{12} -Ausgangsnaphtha sind. Der Prozentsatz an Typ I Olefinen in dem Destillationsrückstand ist allerdings auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes reduziert. Es wird angenommen, daß dieses Resultat auf die 1-n-Olefinumwandlung während der Hochtemperaturdestillation zurückzuführen ist. Geringe Variationen, zwischen 32 und 50 %, werden auch bei dem Typ I Olefingehalt der Destillatschnitte beobachtet. Die Gründe für diese Variationen sind unbekannt. Die einzigen Typ I Olefine, die in den C_8 - und höheren Kohlenstofffraktionen gezeigt sind, sind 1-n-Olefine.

Der zweithäufigste in dem Naphtha und dessen Destillat vorhandene Olefintyp besteht aus 1,2-disubstituierten Ethylenen. Der Prozentsatz dieser Typ II Olefine variiert zwischen 18 und

26 %. Die meisten, wenn nicht alle dieser Olefine sind lineare innenständige Olefine.

Es wurde gefunden, daß Typ III Olefine, d. h. 1,1-disubstituierte Ethylene, in Mengen im Bereich von 12 bis 17 % vorhanden sind. Die überwiegende Olefine dieses Typs waren 2-Methyl-substituierte endständige Olefine. Auf Grundlage der MS-Untersuchungen der von diesen Olefinen abgeleiteten Aldehyde scheint es so, daß deren Verzweigung meistens am Vinylkohlenstoff auftritt.

Typ IV Olefine, d. h. trisubstituierte Ethylene, waren die seltensten Monoolefinkomponenten dieser Destillate. Ihre relative Molkonzentration ist im Bereich von 6 bis 12 %. Interessanterweise enthielten unter den untersuchten Fraktionen die C₈-Fraktionen das wenigste dieser Olefine.

Typ V Olefine, d. h. tetrasubstituierte Ethylene, können nicht durch NMR-Spektroskopie bestimmt werden. Sie sind erfindungsgemäß von geringem Interesse, da sie offenbar in der Hydroformylierung unreaktiv sind.

Schließlich führt Tabelle IV kleine, aber signifikante Mengen (8 bis 16 %) an konjugierten Diolefinen auf. Die für diese Olefine aufgeführten Mengen sind angenähert, da konjugierte Olefine in Abhängigkeit von der Stelle der Konjugation und der Anwesenheit von Verzweigungen an vinylischen Stellen eine unterschiedliche Anzahl vinylischer Wasserstoffe pro Molekül aufweisen können.

Das NMR-Spektrum von Naphthafraktionen wurde auch im Bereich der aromatischen und paraffinischen Protonen analysiert, um die Mengen an Olefinen zu bestimmen. Tabelle V faßt die Ergebnisse zusammen. Sie zeigt die Prozentsatz-Verteilung verschiedener Typen von Wasserstoffen. Aus dieser Verteilung und der Elementaranalyse dieser Fraktionen wurden die Gew.% verschiedener Typen von Verbindungen bestimmt.

Die Typ I Olefine, meistens 1-n-Olefine, wurden als zu 18,7 bis 28,3 % in diesen Fraktionen vorhanden bestimmt. Diese Prozentsätze hängen sowohl von der Kohlenstoffzahl als auch dem speziellen, üblicherweise engen Siedebereich der untersuchten olefinischen Fraktion ab. Im C₆- bis C₁₀-Bereich entsprechen

diese Werte für die Typ I Olefine ungefähr den durch GC für 1-n-Olefin erhaltenen Werten.

Der Gesamtolefingehalt dieser Fraktionen ist im Bereich von 47 bis 62 %, bestimmt durch NMR. Es wird angemerkt, daß die konjugierten Diolefine in diesem Prozentsatz eingeschlossen sind, da sie unter Hydroformylierungsbedingungen oder durch eine vorherige milde Hydrierung in Monoolefine umgewandelt werden. Die Mengen an Paraffinen sinken im allgemeinen mit ansteigenden Kohlenstoffzahlen ab, während die Menge an Aromaten im allgemeinen ansteigt.

Um die detaillierte Zusammensetzung des vorliegenden Naphthaeinsatzmaterials zu illustrieren, werden auf Grundlage von GC und GC/MS-Analysen detaillierte Daten geliefert.

In Fluidkernaphtha durch 400 MHz Protonen-NMR-Spektroskopie gefundene Wasserstoffverteilung und bestimmte Olefine, Paraffine und Aromaten

Tabelle V

| Fraktion Kohlenstoffzahl | Siedebereich, °C | Gefundene Wasserstoffverteilung, % | | | | | bestimmte Typen von Verbindungen | | | | | | | | | |
|--------------------------|------------------|------------------------------------|------|------|------|-------------|----------------------------------|----------|--------------|------|------|-----|-------------|-----------|----------|----------------|
| | | Olefin Typen | | | | konj. Diene | Paraffine | Aromaten | Olefin Typen | | | | konj. Diene | Paraffine | Aromaten | Gesamt-olefine |
| | | I | II | III | IV | | | | I | II | III | IV | | | | |
| 6 | 60-66 | 6,75 | 1,58 | 1,32 | 0,44 | 1,01 | 88,54 | 0,37 | 28,3 | 9,9 | 8,3 | 5,5 | 4,1 | 42,8 | 1,1 | 56,1 |
| 7 | 91-96 | 5,53 | 2,18 | 1,26 | 0,33 | 1,51 | 87,42 | 1,89 | 26,2 | 15,5 | 8,9 | 4,6 | 6,9 | 32,7 | 5,2 | 62,1 |
| 8 | 118-123 | 3,27 | 1,57 | 1,34 | 0,18 | 1,14 | 90,74 | 2,39 | 17,1 | 12,3 | 10,6 | 2,8 | 4,5 | 46,5 | 6,2 | 47,3 |
| 9 | 145-149 | 4,58 | 1,55 | 1,00 | 0,28 | 1,23 | 88,03 | 3,34 | 26,2 | 13,4 | 8,6 | 4,8 | 7,1 | 26,3 | 13,6 | 60,1 |
| 10 | 168-177 | 3,28 | 1,11 | 0,74 | 0,23 | 0,97 | 89,97 | 3,70 | 20,8 | 10,6 | 7,0 | 4,4 | 6,0 | 33,9 | 17,3 | 48,8 |
| 11 | 190-199 | 1,11 | 0,57 | 0,25 | 1,13 | 1,13 | 89,75 | 4,37 | 19,1 | 11,2 | 5,8 | 5,1 | 7,5 | 28,7 | 22,6 | 48,7 |
| 12 | 210-218 | 2,39 | 1,25 | 0,47 | 0,24 | 0,90 | 89,03 | 6,02 | 18,7 | 14,0 | 7,1 | 4,5 | 7,0 | 23,5 | 25,2 | 51,3 |
| 4-12 | Einsatzmaterial | 4,26 | 1,57 | 1,29 | 0,45 | 1,66 | 85,52 | 5,27 | | | | | | | | |
| 12+ Rückstand | 425 + | 0,91 | 1,03 | 0,55 | 0,40 | 1,12 | 91,19 | 4,80 | | | | | | | | |

Figur 3 illustriert die Zusammensetzung der C₁₀-Naphthafraktion. Wie gezeigt ist, wurden außer der Haupt-1-n-Decenkomponente mehrere lineare Decene und 2-Methylnonen-1 identifiziert, Es wurde außerdem gezeigt, daß Inden, ein reaktives aromatisches Cycloolefin, ebenfalls in dieser Fraktion vorhanden war. Die Haupt-aromatischen Kohlenwasserstoffkomponenten sind Trimethylbenzole und Indan.

Das Naphtha und dessen Destillatfraktionen wurden auch auf Schwefel- und Stickstoffverbindungen analysiert. Tabelle VI zeigt die Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff, Mercaptan- und Gesamtschwefel plus Gesamtstickstoff.

Der Mercaptangehalt der C₈- und höheren Fraktionen ist überraschend niedrig im Vergleich zu dem durch Mercaptantitration mit Silbernitrat bestimmten hohen Gesamtschwefelgehalt. Es wird angenommen, daß dies zum Teil auf die leichte Co-oxidation von Mercaptanen und aktivierten Olefinen zurückzuführen ist. Der Gesamtschwefelgehalt stieg im allgemeinen mit der Kohlenstoffzahl der Destillate von der C₆-Fraktion aufwärts an. Unter der Annahme, daß die Schwefelverbindungen der verschiedenen Fraktionen zwei Kohlenstoffatome weniger pro Molekül aufwiesen als die entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindungen wurde berechnet, daß im C₅- bis C₁₂-Bereich der ungefähre Prozentsatz an Schwefelverbindungen von 0,4 auf 7 % angestiegen war. Im Gegensatz zu Schwefel betrug der Gesamtstickstoffgehalt der C₄- bis C₁₂-Fraktionen im allgemeinen weniger als 160 ppm.

Der Mercaptangehalt der beiden kombinierten C₈-Fraktionen (gezeigt in Tabelle VI) wurde auch durch die Differenz bestimmt. Zuerst wurde der Gesamtschwefelgehalt durch schwefelspezifische GC bestimmt. Dann wurden die Mercaptane entfernt, indem sie als Silbermercaptide ausgefällt wurden. Basierend auf eine solche Analyse wurden die folgenden ppm-Konzentrationen für die verschiedenen Schwefelverbindungen in Reihenfolgen ihrer Retentionszeiten erhalten: 2-Methyl- und 3-Methylthiophene 962 und 612; n-Pentan- und n-Hexanthiole 106 und 78; verzweigte C₆-Thioether 200; 1-Hexanthiol 384; 2,5-, 2,4-, 2,3-, 3,4-Dimethylthiophene 1245, 945, 728, 289; unbekannte Schwefelverbindungen 11.

Die Hauptgruppe der Schwefelverbindungen waren Thiophene in einer Konzentration von 3781 ppm.

Kokergasöl

Ähnliche Charakterisierungen wurden mit einem leichten Kokergasöl vorgenommen, das in der gleichen Fluidkokieranlage hergestellt worden war, aus der das Kokernaphtha genommen worden war.

Figur 4 zeigt das Kapillar-GC des leichten Gasöls im Bereich von C_9 bis C_{16} . Etwa 90 % der Komponenten sind im Kohlenstoffbereich von C_{10} bis C_{15} . Die C_{11} - bis C_{13} -Komponenten sind besonders ausgeprägt. Offensichtlich gibt es eine Überlappung zwischen dieser Zusammensetzung und der des Naphtha mit breiten Schnitt.

Wie durch die Symbole in der Figur angezeigt, sind die Hauptkomponenten die 1-n-Olefine und die n-Paraffine. Im allgemeinen sind die Konzentrationen der 1-n-Olefine größer als die der entsprechenden Paraffine. Das 1-n-Olefin-zu-n-Paraffinverhältnis wird offensichtlich mit ansteigenden Kohlenstoffzahlen aufrechterhalten.

Die leichte Gasölfraction wurde fraktioniert destilliert, um Destillate mit engem Schnitt von einer bestimmten Kohlenstoffzahl zu erhalten. Die erhaltenen Fraktionen wurden mit GC analysiert. Die Werte sind in den Tabellen VII und VIII zusammengefaßt. Die Tabellen zeigen die Mengen der individuellen Schnitte, die Prozentsätze der Konzentration der Haupt-paraffin- und -olefinkomponenten und führen separat die Herzschnitte mit besonders hohem Gehalt an einem 1-n-Olefin einer bestimmten Kohlenstoffzahl auf. Diese Herzschnitte wurden in nachfolgenden Hydroformylierungsexperimenten verwendet.

Die Werte in den Tabellen zeigen, daß 54 % (44,439 g) der Destillate im Bereich der C_{12} - bis C_{15} -Olefine lagen. Es wird angemerkt, daß die Prozentsatzwerte für die 1-n-Olefin- und n-Paraffinverbindungen relativ sind. Absolute Werte konnten nicht bestimmt werden. Mit ansteigendem Molekulargewicht dieser Fraktionen steigt die Anzahl der Isomere steil an. Daher wird die

GC-Auflösung herabgesetzt und die absolute Genauigkeit herabgesetzt. Dennoch scheint es zumindestens im qualitativen Sinn so zu sein, daß die 1-n-Olefinkonzentrationen aufrechterhalten werden.

Das C₉- bis C₁₆-Gasöl und ausgewählte Destillatfraktionen wurden auch durch Protonen-NMR untersucht. Die Resultate sind durch das Spektrum aus Figur 5 illustriert, das die aromatischen, olefinischen und paraffinischen Wasserstoffe zeigt. Eine quantitative Analyse des Spektrums zeigt, daß dieses Gasöl hoch olefinisch mit einem stark aliphatischen Charakter ist, da 88,2 % der Wasserstoffe in der Mischung sich an gesättigten Kohlenstoffatomen befinden, 6,2 % an olefinisch ungesättigten Kohlenstoffatomen und nur 5,6 % an aromatischen Ringen. Insgesamt wies das Gasöl einen signifikant höheren Prozentsatz an linearen Olefinen auf als das Kokernaphtha, wie durch die folgende Tabelle gezeigt wird.

Tabelle VI

Elementaranalyse von Destillatfraktionen aus Fluidkokernaphtha

| Naphtha-Kohlenstoff- zahl | Kohlenstoff-, Wasserstoff, Schwefel- und Stickstoffgehalt von Naphtha und dessen Fraktionen | | | | | | | | | | | Rück- stand |
|-------------------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|--|----------------|
| | C ₄ -C ₁₂ | C ₅ | C ₆ | C ₇ | C ₈ | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | | | |
| Anfangssiedepunkt, °F | -- | 80- | 140- | 195- | 245- | 290- | 335- | 374- | 410- | 425- | | |
| Endsiedepunkt, °F | -410 | -100 | -150 | -205 | -257 | -300 | -350 | -390 | -425 | -- | | |
| Kohlenstoff, % | | | 85,64 | 85,81 | 85,83 | 86,10 | 86,41 | 86,11 | 85,98 | 85,23 | | |
| Wasserstoff, % | | | 14,39 | 14,01 | 13,49 | 13,18 | 12,95 | 12,39 | 12,33 | 10,75 | | |
| Mercaptanschwefel (SH), ppm | 600 | 1770 | 850 | 450 | 80 | 20 | 60 | 30 | 1000 | 490 | | |
| Gesamtschwefel, ppm | 8900 | 1700 | 1300 | 220 | 5100 | 5900 | 8800 | 12 000 | 13 200 | - | | |
| Gesamtnickstoff, ppm | 159 | 141 | 46 | 25 | 45 | 158 | 134 | 135 | 136 | 1022 | | |
| % SH (100 SH/Gesamt) | 6,74 | ~ 100 | 65,38 | 20,45 | 1,57 | 0,34 | 0,68 | 0,25 | 0,76 | | | |
| Gesamtschwefelverbindungen, % | | 0,400 | 0,36 | 0,71 | 1,86 | 2,42 | 3,99 | 5,96 | 7,14 | | | |

* Die Prozentsätze der Schwefelverbindungen in den verschiedenen Destillatfraktionen wurden unter der Annahme berechnet, daß sie 2 Kohlenstoffatome weniger pro Molekül enthalten als die Kohlenwasserstoffverbindungen aus der Fraktion mit einer bestimmten Kohlenstoffzahl.

Tabelle VII
C₇-bis C₁₁-Destillatfraktionen von leichtem Kokergasöl

| Fraktion Nr. E- 751 | Siedebereich, °F | | Gewicht | | Hauptkomponenten, Kohlenstoffzahl & % | | | | Kombinierte Herzschritte | | | | |
|------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------|---------------------------|---------------------|----------------------|
| | atmosphärisch (berechnet) | Vakuum (gefunden) | % des Gesamten | Menge in g | 1-n-Olefin | n-Paraffin | 1-n-Olefin | n-Paraffin | Gew. % des Gesam- ten | Menge in g | Kohlen- stoff- zahl | 1-n- Olefin % | n-Pa- raffin % |
| III | -250/750 | | 1,95 | 1608 | C ₇ -4,8 | C ₇ -4,7 | C ₈ -4,0 | C ₈ -3,0 | | | | | |
| IV | 250-262/750 | | 0,45 | 373 | C ₈ -10,8 | C ₈ -11,1 | | | 0,45 | 373 | 8 | 10,8 | 11,8 |
| V | 262-293/750 | | 1,69 | 1393 | C ₈ -3,1 | C ₈ -3,9 | C ₈ -6,5 | C ₈ -3,4 | | | | | |
| VI | 293-307/750 | | 1,38 | 1132 | C ₈ -12,5 | C ₈ -11,9 | | | 1,38 | 1132 | 9 | 12,5 | 11,9 |
| VII | 307-331/750 | | 3,58 | 2944 | C ₈ -4,9 | C ₈ -5,4 | C ₁₀ -9,9 | C ₁₀ -3,8 | | | | | |
| VIII | 331-335/750 | | 0,81 | 667 | C ₈ -1,3 | C ₈ -1,6 | C ₁₀ -15,3 | C ₁₀ -9,17 | | | | | |
| IX | 335-345/750 | | 2,39 | 1965 | C ₈ -0,7 | C ₈ -0,7 | C ₁₀ -18,3 | C ₁₀ -13,7 | 2,39 | 1965 | 10 | 18,3 | 13,7 |
| X | 345-355/750 | | 1,90 | 1560 | C ₁₀ -10,6 | C ₁₀ -8,5 | C ₁₁ -1,7 | C ₁₁ -3,4 | | | | | |
| XI | 355-365/750 | | 2,30 | 1892 | C ₁₀ -5,3 | C ₁₀ -4,9 | C ₁₁ -19,5 | C ₁₁ -10,5 | | | | | |
| XII | 365-371/750 | | 2,66 | 2189 | C ₁₀ -2,9 | C ₁₀ -2,9 | C ₁₁ -19,5 | C ₁₁ -10,5 | | | | | |
| XIII | (371-375/at) | -220/50 | 1,77 | 1458 | C ₁₀ -2,5 | C ₁₀ -2,5 | C ₁₁ -12,7 | C ₁₁ -4,5 | 7,65 | 6290 | 11 | 19,5 | 10,2 |
| XIV | 375-385/at | 220-229/50 | 3,58 | 2947 | C ₁₁ -22,8 | C ₁₀ -11,8 | | | | | | | |
| XV | 385-395/at | 229-238/50 | 3,66 | 3011 | C ₁₁ -6,6 | C ₁₁ -13,3 | | | | | | | |
| XVI | 395-405/at | 238-246/50 | 3,58 | 2946 | C ₁₁ -1,3 | C ₁₁ -3,1 | C ₁₂ -2,1 | C ₁₂ -0,3 | | | | | |

| Typ | vinylisches Segment | Mol.% Ungesättigtheit | |
|-----------------------|---------------------|---|--|
| | | Gasöl C ₁₀ bis C ₁₅ | Naphtha C ₄ bis C ₁₂ |
| I | -CH=CH ₂ | 42 | 37 |
| II | -CH=CH- | 22 | 20 |
| III | -C=CH ₂ | 16 | 17 |
| IV | -C=CH- | 7 | 12 |
| konjugiertes Diolefin | -C=C-C=C- | 14 | 14 |

aus Tabelle II

Typ I Olefine repräsentieren etwa 42 % des gesamten Olefingehalts in dem Gasöl und etwa 37 % in dem Naphtha. Die meisten der Typ I Olefine sind 1-n-Olefine, die keine Verzweigung an irgendeiner Stelle ihrer Kohlenwasserstoffkette aufweisen. Die Massenspektroskopiedaten zeigen, daß Verzweigung hauptsächlich durch Methylgruppen an der vinylischen Doppelbindung auftritt.

Ausgewählte Destillatschnitte des leichten Gasöls wurden in ähnlicher Weise auch durch NMR analysiert. Die Verteilung ihrer vinylischen Wasserstoffe wurde besonders untersucht, um die relativen Mengen der verschiedenen vorhandenen Olefintypen zu bestimmen. Die Resultate sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Die Werte in Tabelle IX zeigen, daß die relativen Olefinprozentsätze der Destillatschnitte variieren. Die Prozentsätze der Typ I Olefine einschließlich der gewünschten 1-n-Olefine beträgt im allgemeinen mehr als ein Drittel der Gesamten. Die kombinierten Typ I- und Typ II Olefine, die alle linearen Olefine einschließen, repräsentieren mehr als 55 % der Gesamten. Die vinylisch verzweigten Olefine sind in Mengen von weniger als 35 % vorhanden. Die Prozentsätze der konjugierten Diolefine sind in der Tabelle eingeschlossen, da sie während der Hydroformylierung in Monoolefine umgewandelt werden. Die Dienstrukturen sind allerdings unsicher und daher ungefähre Werte.

Tabelle IX zeigt ebenfalls die Verteilung der Olefintypen für den Fall der vier C₁₂-Destillatfraktionen mit engem Schnitt. Wie erwartet wurde gefunden, daß verschiedene Mengen der verschiedenen Olefintypen mit unterschiedlichen Siedepunkten vorhanden waren. Daher änderten sich der Anteil der Typ I Olefine von 45,5 auf 33,8%.

Tabelle IX

Relative Mengen der verschiedenen Olefintypen in leichtem Fluidkoker-Gasöl, bestimmt durch 400 MHz Protonen-NMR-Spektroskopie

| Olefintyp in Gasölfraction, % | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------------|------|------|------|
| Gasölkohlenstoffzahl | C_9C_{16} | C_9 | C_{11} | C_{12} | C_{13} | C_{14} | C_{15} | C_{16} | enge C_{12} -Schnitte | | | |
| Anfangsiedepunkt, berechnet auf 1 atm, °F | 293 | 335 | 365 | 405 | 442 | 475 | 505 | 525 | 405 | 412 | 415 | 423 |
| Endsiedepunkt, berechnet auf 1 atm, °F | 307 | 345 | 385 | 425 | 454 | 485 | 522 | 535 | 412 | 415 | 423 | 425 |
| Olefin I : $-CH=CH_2$ | 42 | 37,1 | 43,6 | 40,0 | 38,5 | 43,5 | 44,0 | 37,9 | 43,4 | 45,5 | 42,5 | 33,8 |
| Olefin II : $-CH=CH-$ | 22 | 16,4 | 16,8 | 22,0 | 17,3 | 21,2 | 21,6 | 16,2 | 19,6 | 17,5 | 20,3 | 23,4 |
| Olefin III: $-C=CH_2$ | 16 | 16,4 | 12,3 | 13,4 | 18,7 | 16,1 | 12,2 | 18,6 | 15,6 | 12,3 | 12,0 | 14,5 |
| Olefin IV : $-C=CH-$ | 7 | 18,3 | 15,9 | 12,7 | 15,5 | 9,1 | 13,1 | 15,9 | 9,5 | 14,7 | 14,0 | 15,1 |
| konjugierte Diolefine | 14 | 11,8 | 11,3 | 11,9 | 10,1 | 10,1 | 9,1 | 11,3 | 11,9 | 9,9 | 11,2 | 13,2 |

Die Prozentsätze der verschiedenen Typen olefinischer Wasserstoffe sind in Tabelle IX gezeigt. Aus der Wasserstoffverteilung wurden die Gewichtsprozentsätze der verschiedenen Typen von Olefinen bestimmt. Wie in Tabelle XII gezeigt ist, liegt die Bestimmung der gesamten Olefine einschließlich Diene zwischen 50,4 und 61,7 %. Es ist zu beachten, daß der 61,7 % Wert für die C_{16} -Fraktion erhalten wurde, die unter Zersetzung destilliert wurde. Als Resultat von Cracken enthielt diese Fraktion nicht nur C_{16} , sondern ebenso Olefine mit niedrigerem Molekulargewicht. Im Fall des C_{12} -Bereichs wurden vier Fraktionen mit engem Schnitt analysiert, um Veränderungen in den Proportionen der verschiedenen Typen von Verbindungen zu bestimmen. Es wurden nur mäßige Veränderungen bei der Gesamtolefinkonzentration (45,5 auf 54,4 %) gefunden.

Um die detaillierte Zusammensetzung der vorliegenden Gasöleinsatzmaterialien zu illustrieren, wurden mehr detaillierte Werte für eine enge C_{12} -Fraktion auf Grundlage von GC/MS-Untersuchungen angegeben. Ein solcher Schnitt kann nicht auf einer unpolaren (Siedepunkt) Methylsilikon-GC-Säule getrennt werden. Es wurde allerdings gefunden, daß eine Säule vom hochpolaren Typ CP Sil 88 (mit einer stationären Phase aus cyanpropyliertem Silikon) die verschiedenen Typen von Komponenten nach ihrer Polarität trennte. [Diese Säule ist insbesondere geeignet für die Analyse der hochsiedenden Fraktionen, da sie eine hohe Benutzungstemperaturgrenze (etwa 275°C) aufweist]. Diese Komponenten konnten größtenteils über GC/MS-Untersuchungen identifiziert werden. Zwei Kapillar-GC/MS-Kurven mit den identifizierten Gruppen von Komponenten sind in Figur 6 gezeigt.

Der Ausfluß aus der obigen polaren Kapillarsäule wurde geteilt und in einen Flammenionisations- und einen schwefelspezifischen Detektor geleitet. Das Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors zeigt die Verteilung der organischen Verbindungen nach der Polarität in dem unteren Teil der Figur. Das durch den schwefelspezifischen Detektor erzeugte obere Chromatogramm zeigt die Elution der Schwefelverbindungen nach der Reihenfolge ihrer Polarität.

Das untere GC aus Figur 6 zeigt eine gute Trennung der aliphatischen, aromatischen und diaromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen der C_{12} -Fraktion. Mit Hilfe von GC/MS konnten die aliphatischen Verbindungen in Paraffine, Olefine plus Diolefine zerlegt werden. Ihre Prozentsätze waren 18,6 beziehungsweise 50,5 %. Die Monoaromaten schlossen Alkylbenzole, Naphthenbenzole und Spuren von Alkylthiophenen ein. Die Gesamtmenge der Monoaromaten betrug 28,2 %. Die überwiegenden diaromatischen Verbindungen waren Inden, Naphthalin und Benzothiophen. Überraschenderweise wurden auch Spuren von Trimethylphenolen gefunden.

Das obere, schwefelspezifische Chromatogramm aus Figur 3 zeigt, daß im wesentlichen alle Schwefelverbindungen der C_{12} -Fraktion aromatisch waren. Die Mehrzahl waren Alkylthiophene. Benzothiophen war auch in signifikanten Mengen vorhanden.

Eine ähnliche Analyse der C_{14} -Fraktion zeigte sogar eine noch bessere Trennung der Komponenten nach ihrer Polarität. In diesem Fall war die Verteilung der aliphatischen Komponenten ähnlich, aber die überwiegenden aromatischen Komponenten waren zweierartig: Methylnaphthaline und Methylbenzothiophene.

Die Destillatfraktionen von leichtem Gasöl wurden auch auf ihre Elementarzusammensetzung analysiert, insbesondere auf Schwefel- und Stickstoffverbindungen und Mercaptane. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle X zusammengefaßt.

Die Prozentsätze von Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mit zunehmenden Molekulargewichten recht gut aufrechterhalten. Sie zeigen an, daß der aliphatische Charakter des Gasöls einigermaßen bestehenblieb. Der Gesamtschwefelgehalt blieb im C_9 - bis C_{12} -Bereich bei etwa 1 %. Danach gab es einen raschen Anstieg des Schwefels bis zu 2,82 % in der C_{16} -Fraktion. Es ist zu beachten, daß eine zunehmende Zersetzung während der Destillation dieser Fraktionen stattfand. Als die C_{16} -Fraktion erneut destilliert wurde, wurde ein breiter Molekulargewichtsbereich von 1-n-Olefinen in den Destillaten gefunden. Dies legt den Abbau von nicht flüchtigen aliphatischen Schwefelverbindungen unter Bildung von Olefinen und Mercaptanen nahe.

Der Gesamtstickstoffgehalt der Destillate betrug mehr als eine Größenordnung weniger als der des Gesamtschwefels. Der Merkaptangehalt ist im allgemeinen sogar noch niedriger. Allerdings stiegen sowohl der Stickstoff- als auch der Mercaptangehalt in den C₁₅- und C₁₆-Fraktionen steil an.

Wasserstoffverteilung und Prozentsatz verschiedener Typen von Olefinen, die in leichtem Fluidkoker-Gasöl durch 400 MHz-Protonen-NMR-Spektroskopie bestimmt wurden

Tabelle X

| Destillatfraktion | | gefundene Wasserstoffverteilung, % | | | | | | Olefin Typen, bestimmte Typen in % | | | | | | |
|-------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-----------|------------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| Kohlenstoffzahl | Siedebereich °C/mm | Olefin- typ I | Olefin- typ II | Olefin- typ III | Olefin- typ IV | konj. Diolefine | Paraffine | Aroma- ten | Olefin- typ I | Olefin- typ II | Olefin- typ III | Olefin- typ IV | konj. Diene | Gesamt- olefine |
| 9 | 145-153/airm | 3,76 | 1,10 | 1,10 | 0,62 | 1,21 | 86,45 | 5,77 | 19,9 | 8,8 | 8,8 | 9,8 | 6,3 | 53,5 |
| 11 | 185-196/airm | 3,71 | 0,96 | 0,79 | 0,45 | 0,97 | 88,44 | 4,78 | 24,4 | 9,5 | 6,9 | 8,9 | 6,3 | 56,0 |
| 12 | 100-106/20 | 3,15 | 1,16 | 0,70 | 0,25 | 0,96 | 88,80 | 4,99 | 21,8 | 12,0 | 7,3 | 6,9 | 6,5 | 54,4 |
| 13 | 114/20-105/10 | 2,68 | 0,80 | 0,90 | 0,36 | 0,71 | 88,14 | 6,41 | 19,4 | 8,7 | 9,4 | 7,8 | 5,1 | 50,4 |
| 14 | 114-119/10 | 2,76 | 0,90 | 0,68 | 0,19 | 0,64 | 88,48 | 6,35 | 21,1 | 10,3 | 7,8 | 4,4 | 4,9 | 47,5 |
| 15 | 114-118/5 | 2,42 | 0,79 | 0,45 | 0,24 | 0,50 | 90,50 | 5,10 | 19,8 | 9,7 | 5,5 | 5,9 | 4,0 | 45,5 |
| 16 | -117/3 | 2,56 | 0,73 | 0,84 | 0,36 | 0,78 | 89,97 | 4,75 | 23,4 | 10,0 | 11,5 | 9,8 | 7,0 | 61,7 |
| 12 | 100/20 | 2,99 | 0,90 | 0,72 | 0,44 | 0,83 | 83,37 | 6,75 | 19,7 | 8,9 | 7,1 | 4,3 | 5,4 | 45,5 |
| 12 | 100-102/20 | 3,54 | 0,91 | 0,64 | 0,38 | 0,72 | 89,22 | 4,57 | 24,7 | 9,5 | 6,7 | 8,0 | 5,4 | 54,4 |
| 12 | 102-105/20 | 3,09 | 0,98 | 0,58 | 0,34 | 0,72 | 90,60 | 3,69 | 21,6 | 10,3 | 6,1 | 7,1 | 5,7 | 50,8 |
| 12 | 105-110/20 | 2,33 | 1,06 | 0,66 | 0,34 | 0,83 | 91,12 | 3,66 | 16,6 | 11,5 | 7,1 | 7,4 | 6,5 | 52,1 |

Tabelle X

Elementarzusammensetzung von leichtem Fluidkoker-Gasöl

| Gasöl-Kohlenstoffzahl | C ₉ | C ₁₀ | C ₁₁ | C ₁₂ | | | | | C ₁₃ | C ₁₄ | C ₁₅ | C ₁₆ |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Anfangsiedepunkt, berechnet für 1 atm, °F | 293 | 335 | 365 | 405 | 405 | 412 | 415 | 423 | 442 | 475 | 505 | 525 |
| Endsiedepunkt, berechnet für 1 atm, °F | 307 | 345 | 385 | 425 | 412 | 415 | 423 | 425 | 454 | 485 | 522 | 535 |
| Kohlenstoff, % | 86,10 | 85,62 | 85,77 | 86,17 | 85,71 | 85,11 | 85,48 | 86,14 | 85,74 | 85,65 | 84,51 | 84,77 |
| Wasserstoff, % | 12,58 | 12,40 | 12,81 | 12,29 | 11,79 | 12,47 | 12,47 | 12,89 | 11,92 | 11,69 | 11,69 | 12,22 |
| Gesamtschwefel, % | 1,06 | 1,06 | 1,01 | 1,15 | 1,39 | 1,14 | 0,96 | 0,97 | 1,56 | 2,34 | 2,62 | 2,82 |
| Gesamtnickstoff, % | 0,0163 | 0,0244 | 0,0243 | 0,131 | 0,0294 | 0,0364 | 0,0352 | 0,0289 | 0,0395 | 0,0306 | 0,0652 | 0,0713 |
| Mercaptanschwefel, % | 0,0084 | | 0,0105 | 0,0118 | 0,0132 | 0,0115 | 0,0116 | 0,0127 | 0,0061 | 0,0084 | 0,0825 | 0,1395 |
| Schwefelverbindungen, % ^a | 4,17 | 4,63 | 4,86 | 5,53 | 6,69 | 5,49 | 4,62 | 4,68 | 7,50 | 12,28 | 14,90 | 17,27 |

^a Die Gewichtsprozentätze der Schwefelverbindungen wurden auf Grundlage des gesamten gefundenen Schwefels unter der Annahme berechnet, daß die Schwefelverbindungen C₉ bis C₉-Alkylthiophene im C₉ bis C₁₁-Olefinbereich, Benzothiophene im C₁₂ bis C₁₃-Bereich und C₁ bis C₁₃-Benzothiophene im C₁₄ bis C₁₆-Bereich waren.

Experimentelle Verfahren

Wenn nicht in den Beispielen anders angegeben, wurden die in diesen Beispielen vorkommenden Verfahren unter Verwendung der folgenden experimentellen Prozeduren durchgeführt.

Hydroformylierung bei niedrigem und mittlerem Druck

Die Hydroformylierungsexperimente bei niedrigem und mittlerem Druck verwendeten 300 ml und 150 ml Stahlautoklaven. Beide Autoklaven waren mit Kreiselrührern ausgestattet, die mit 1 500 UpM betrieben wurden. Das gesamte flüssige Einsatzmaterial betrug 100 g beziehungsweise 50 g.

In einem Standard-Hydroformylierungsexperiment wurde 80 % des Einsatzmaterials in den Autoklaven gegeben und wiederholt mit Stickstoff unter Druck gesetzt, um es vom Sauerstoff zu befreien. Die Lösung, jetzt auf atmosphärischem Druck unter Stickstoff, wurde dann verschlossen und mit 1:1 H_2/CO auf 50 % des Reaktionsdrucks unter Druck gesetzt.

Die Katalysatorvorläufer, d. h. Rhodiumcarbonylacetylacetonat, Tetracarbonylkobalthydrid oder Dikobaltoctacarbonyl plus die entsprechenden Phosphorliganden wurden in 20 % des Einsatzmaterials gelöst und in ein Druckgefäß gegeben, das mit der am Anfang vorhandenen H_2/CO -Einsatzmaterialleitung und dem Autoklaven verbunden war.

Der Autoklav wurde dann auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Danach wurde die Katalysatorlösung, etwa 40 oder 80 ml in Abhängigkeit von dem Volumen des Autoklaven, unter Druck durch das Anfangs-Einsatzmaterialgas in den Autoklaven gegeben und der gewünschte Reaktionsdruck wurde ohne Rühren eingerichtet.

Danach wurde zu dem Einsatzmaterialdruckgefäß mit bekanntem Volumen umgeschaltet, das eine geeignete Mischung aus H_2/CO mit höherem Anfangsdruck enthielt. Dann wurde mit dem Rühren der Reaktionsmischung begonnen. Dies führte zu einem effizienten Kontakt des gasförmigen H_2/CO mit der flüssigen Reaktionsmischung. Als die Reaktion voranschritt, fiel der Reaktordruck aufgrund des Verbrauchs an H_2/CO -Reaktantgas ab. Als Reaktion darauf wurde Einsatzmaterial automatisch nach Bedarf zugeführt, um den Druck in dem Reaktor aufrechtzuerhalten. Das Einsatzmaterial hatte ein entsprechend hohes H_2/CO -Verhältnis von über 1, um

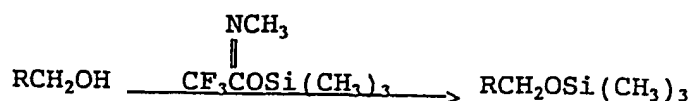
H₂ nicht nur für die Hydroformylierung-Hauptreaktion, sondern ebenso für die Hydrierungs-Nebenreaktionen zu liefern.

Das Voranschreiten der Hydroformylierung wurde auf Grundlage des verbrauchten CO und H₂ verfolgt. Das letztere wurde auf Grundlage des Druckverlustes in dem 1 Liter H₂/CO-Zylinder berechnet. Die Reaktantumwandlung wurde durch Auftragen des CO-Verbrauchs gegen die Reaktionszeit bestimmt. In einigen Fällen wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten trotz der Komplexität der Einsatzmaterialien bestimmt und als Fraktion des theoretisch pro Minute verbrauchten H₂/CO ausgedrückt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden für eine Übergangsmetallkonzentration von 1 M normiert, wobei eine Abhängigkeit erster Ordnung der Geschwindigkeit von der Metallkonzentration angenommen wurde.

Wenn die Reaktion unterbrochen wurde, wurde das H₂/CO-Ventil geschlossen und der Autoklav sofort mit Wasser gekühlt. Das Synthesegas im Kopfraum des Autoklaven wurde analysiert, um das H₂ zu CO-Verhältnis zu bestimmen. Nach der Freisetzung des überschüssigen H₂/CO wurde die restliche flüssige Reaktionsmischung ebenfalls analysiert, um die Selektivität der Umwandlung zu bestimmen. Für diese Analysen wurde ein Kapillar-Gaschromatograph mit einer 50 m Quarzsäule verwendet.

Die Reaktantumwandlungen und Produktselektivitäten wurden auch auf Grundlage der Gaschromatogramme der Reaktionsmischung bestimmt. Die Umwandlung der 1-n-Olefine konnte üblicherweise auf Grundlage der Verringerung ihrer Peakintensitäten im Vergleich mit denen der inerten Paraffine bestimmt werden. Diese Umwandlungen konnten mit der Bildung der entsprechenden n-Aldehyd- und 2-Methyl-verzweigten Aldehydprodukte korreliert werden. Wenn die Kohlenwasserstoffsignalintensitäten mit denen der Aldehyde und Alkohole verglichen wurden, wurde ein Korrekturfaktor von 0,7 für die oxygenierten Verbindungen angenommen.

Wenn die Hauptprodukte des vorliegenden Hydroformylierungsverfahrens Alkohole waren, z. B. bei mit Kobalt-Phosphin katalysierten Reaktionen, wurden Proben der Reaktionsmischung vor den GC-Analysen silyliert. Es wurde ein Überschuß an N-Methyl-O-trimethylsilyl-trifluoracetamid verwendet, um die Alkohole in Trimethylsilylderivate zu überführen.



Diese Derivate mit verlängerter Retentionszeit sind chromatographisch leichter aufzulösen und zu bestimmen als ihre Alkoholvorläufer.

Hochdruck-Hydroformylierung

In den Hochdruck-Hydroformylierungsexperimenten wurden ein gerührter 1-Liter- und 1-Gallon-Autoklav verwendet. Bei diesen Experimenten wurden die Mengen an verbrauchtem Synthesegas nicht quantitativ aufgezeichnet. Es wurden allerdings Proben der flüssigen Reaktionsmischung gezogen, üblicherweise nach 10, 30, 120 und 180 Minuten, und analysiert, um die Olefinumwandlungen und Produktselektivitäten zu bestimmen. Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden außerdem bestimmt, indem periodisch die Synthesegasreaktanzufuhr abgeschaltet und die Geschwindigkeit des Druckverlustes pro Minute in dem Reaktor bestimmt wurde.

In dem 1-Liter-Autoklaven wurde das thermisch gecrackte Destillat üblicherweise mit der gleichen Menge an n-Hexan verdünnt, um Hydroformylierungseinsatzmaterial für Standardexperimente zu liefern. Allerdings wurden etwa 20 % des Verdünnungsmittels verwendet, um den Katalysator aufzulösen, üblicherweise Dikobaltoctacarbonyl. In dem 1-Gallon-Autoklaven wurde das gecrackte Destillat als solches ohne Lösungsmittel gegeben. Der Katalysator wurde üblicherweise in Toluol als Lösungsmittel aufgelöst, so daß sich eine Menge von etwa 5 % des Destillatreaktants ergab.

Die Hochdruckexperimente wurden in einer Weise durchgeführt, die der in den Niederdruckexperimenten verwendeten grundlegend ähnlich war. Der Destillatreaktant wurde typischerweise unter Rühren mit einem Anfangsdruck von H_2/CO entsprechend etwa 3/4 des Endreaktionsdrucks auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt. Die Katalysatorlösung wurde dann unter Druck unter Verwendung des am Anfang vorhandenen H_2/CO mit Reaktionsdruck in die gerührte Mischung gegeben und der Druck wurde mit zusätzlichem H_2/CO -Ein-

satzmaterialgas aufrechterhalten, während die Reaktion fortschritt. Während des periodischen Probenziehens aus der flüssigen Mischung traten signifikante Verluste an H_2/CO auf, so daß das H_2/CO -Verhältnis danach das von dem Einsatzmaterialgas anstelle von dem des anfänglich vorhandenen Gases war. Bei Beendigung des Experiments wurde die Reaktionsmischung unter H_2/CO -Druck rasch abgekühlt und entnommen, als sie kalt war.

Zur detaillierteren Untersuchung von einigen dieser Produkte der Hochdruck-Kobalt-Hydroformylierung, insbesondere von denen, die in dem 1-Gallon-Reaktor hergestellt wurden, wurden die Reaktionsmischungen fraktioniert destilliert. Um eine Zersetzung zu vermeiden, wurde das Kobalt durch Behandlung mit heißer wäßriger Essigsäure plus Luft als Kobaltacetat entfernt. In einem typischen Verfahren wird ein 200 % Überschuß an Essigsäure als eine etwa 6 % wäßrige Lösung verwendet. Als Reaktionsgefäß wurde ein Dreihals-Glasgefäß, ausgestattet mit einem mechanischen Rührer, gesintertem Gaseinleitungsrohr aus Glas, Rückflußkühler und einem Bodenventil zur Flüssigkeitsentnahme verwendet.

Die gerührte Mischung der Kobalt-Hydroformylierungsreaktionsmischung und die theoretische Menge an wäßriger Essigsäure wurden auf Rückflußtemperatur erhitzt, während Luft eingeblasen wurde. Danach wurden das Rühren und Belüften 20 Minuten unter Rückfluß fortgesetzt. Wie durch das Hellerwerden der Farbe der Reaktionsmischung gezeigt wurde, war die Kobaltumwandlung üblicherweise im wesentlichen zu der Zeit vollständig, als das Sieden unter Rückfluß begann. Die Mischung wurde dann abkühlen und Absetzen gelassen. Danach wurde die untere rosa wäßrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde dann in der gleichen Weise erneut behandelt. Nach der zweiten Säurewäsche wurde die Mischung filtriert, wenn Feststoffe vorhanden waren. Danach folgten zwei Wäschen mit destilliertem Wasser. Die fehlende Farbe der wäßrigen Waschlösungen zeigten eine vollständige vorherige Entfernung von Kobalt an.

Die kobaltfreien organische Phase wurde im Vakuum unter Verwendung einer 1 bis 2 foot langen, mit Glasperlen gepackten Säule oder einer Oldershawsäule mit 22 theoretischen Böden fraktioniert destilliert. Die Zusammensetzung der Destillatfraktio-

nen wurde durch Kapillar-GC bestimmt, um eine geeignete Fraktionierung zu unterstützen. Viele dieser Fraktionen wurden auch durch einen schwefelspezifischen GC-Detektor analysiert. Ausgewählte Fraktionen wurden auch durch kombinierte Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS) analysiert.

Aldehydhydrierung zur Herstellung von Alkoholen

Typischerweise wurden die Aldehydhydrierungen mit 206 bar (3000 psi) in einem 1 Gallon Schüttelautoklaven unter Verwendung von etwa 1 800 g Reaktant durchgeführt. Der Aldehydreaktant wurde als solcher oder in einer Kohlenwasserstofflösung verwendet. 5 Gew.% Wasser wurden zu dem Aldehyd gegeben, um die Bildung von dimeren oder trimeren Nebenprodukten während der Hydrierung zu hemmen.

Als bevorzugter Hydrierungskatalysator wurde Kobaldisulfid/-Molybdänsulfid auf Aluminiumoxid verwendet. Alternativ wurde Molybdänsulfid auf Kohlenstoff als Träger verwendet. Es wurden 10 Gew.% Katalysator verwendet. In Gegenwart der auf CoS/MoS basierenden Katalysatoren konnten die Hydrierungen bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 130 zu 170°C durchgeführt werden. Die niedrigeren Temperaturen sind wichtig, um die unerwünschten Umwandlungen der Aldehyde in Paraffine und Schwefelübertragung aus den Metallsulfiden unter Bildung von schwefelhaltigen Nebenprodukten zu vermeiden. In Gegenwart von Molybdänsulfid wurden die Hydrierungen bei 232°C durchgeführt. Bei dieser Temperatur war die Paraffinbildung signifikant (10 bis 30 %).

Die Hydrierungen waren im wesentlichen in fünf Stunden beendet. Sie wurden allerdings im allgemeinen für eine Gesamtdauer von 20 bis 24 Stunden fortgesetzt, um eine vollständige Umwandlung der Aldehyde sicherzustellen. Die Alkoholprodukte waren üblicherweise farblos oder sehr hell in der Farbe. Sie wurden durch GC und GC/MS charakterisiert und fraktioniert im Vakuum destilliert, um farblose Flüssigkeiten zu liefern. Einige dieser Alkohole wurden mit 10 % wäbrigem Natriumhydroxid gewaschen, um Schwefelwasserstoff und andere potentiell saure Verunreinigungen zu entfernen.

Niedrigdruck-Hydroformylierung von C₄- bis C₁₂-Naphthafraktionen in Gegenwart von Phosphin-Rhodiumkomplexen (Beispiele 1 bis 12)

Das zuvor beschriebene C₄- bis C₁₂-Fluidkokernaphtha und dessen Destillatfraktionen wurden ohne Vorbehandlung in Gegenwart von Rhodiumkomplexen von verschiedenen Phosphinen unter variierenden Niedrigdruckbedingungen hydroformyliert.

Das verwendete Rhodiumkatalysatorsystem und die verwendeten Reaktionsbedingungen sind zusammen mit einigen Resultaten zur Orientierung in Tabelle XI zusammengefaßt. Im allgemeinen tritt in Gegenwart ausreichender Mengen an Phosphin-Rhodiumkatalysatorkomplexen eine schnelle und selektive Hydroformylierung auf. Es tritt sehr wenig Hydrierung auf. Die GC-Analyse liefert eine quantitative Messung der beiden überwiegenden Aldehydprodukte und eine mehr qualitative Bestimmung der gesamten Aldehydprodukte. Bei niedrigem Druck konnten die gesamten Aldehydprodukte zuverlässiger auf Grundlage des verbrauchten H₂/CO bestimmt werden, indem die gefundenen Werte mit den zur Umwandlung der 1-n-Olefine berechneten Werten verglichen wurden. Bezogen auf die Anfangsgeschwindigkeiten des H₂/CO-Verbrauchs (0 bis 1 Minute) wurden die Hydroformylierungsgeschwindigkeiten der reaktivsten 1-n-Olefinkomponenten auch in Gegenwart verschiedener Katalysatorkomplexe verglichen.

Der Vergleich der 1-n-Decen-Hydroformylierungsexperimente mit der C₁₀-Naphthafraktion als Einsatzmaterial zeigen, daß die Aktivität und Selektivität der Rhodiumkomplekkatalysatoren durch die chemische Struktur und Überschußkonzentrationen des zugesetzten Phosphinliganden eingestellt werden können, wie nachfolgend in den individuellen Beispielen diskutiert wird.

Tabelle XI
Hydroformylierung von Fluidkokenaphtha mit Phosphin-Rhodiumkomplekatalysatoren

| Einsatz- material Kohlen- stoffzahl Nr. | Rh-Kon- zentration mM | Phosphinligand | | | Reaktionsbedingungen | | | H ₂ /CO Endwert | zwei überwiegende Produkte | | Gesamt- produk- ausbeute % ^a | Auf Grundlage von 1-n-Olefin | |
|---|-----------------------------|----------------------|---|--------------------|----------------------|------------|--|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--|--------------------------------------|---|
| | | Konzen- tration M | Struktur | Tempera- tur °C | Druck psi/bar | Zeit (Min) | | | n/i | Ausbeute, % ^a | | verbrauchtes H ₂ /CO % | Geschwin- digkeit K _N 1 Min. |
| 4-12 | 10 | 0,14 | (C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 1000/68 | 40 | | 1,95 | ~2 | | | | |
| 10 | 2 | 0,14 | (C ₆ H ₁₇) ₃ P | 180 | 1000/68 | 60 | | 1,08 | 1,88 | 118 | 177 | 238 | 1942 |
| 10 | 2 | 0,14 | (C ₈ H ₁₇) ₃ P | 180 | 350/24 | 60 | | 1,05 | 2,0 | 119 | 187 | 224 | 554 |
| 10 | 1 | 0,14 | (i-C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 100/7 | 60 | | 1,05 | 1,64 | 94 | 128 | 210 | 630 |
| 7 | 2 | 0,14 | (C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 1000/68 | 12 | | ~1 | 2,3 | 115 ^b | 133 ^b | 71 | 360 ^b |
| 7 | 10 | 0,14 | (C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 1000/68 | 1 | | 1,47 | 2,15 | 118 | 165 | 161 | 720 |
| 7 | 1 | 0,14 | (C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 1000/68 | 20 | | ~1 | 2,3 ^b | - | - | 27 ^c | - |
| 10 | 4 | 1,0 | (C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 1000/68 | 60 | | 0,95 | 2,02 | 102 | 130 | 238 | 210 |
| 10 | 2 | 0 | - | 180 | 1000/68 | 120 | | 1,0 | 1,93 | 77 | | 95 | 7 |
| 10 | 2 | 1,0 | (C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 350/24 | 60 | | 5,1 | 3,20 | 101 | 147 | 210 | 88 |
| 10 | 2 | 1,0 | Ph ₂ PC ₆ H ₅ | 145 | 350/24 | 60 | | 5,75 | 6,76 | 106 | 164 | 219 | 308 |
| 10 | 2 | 0,14 | (i-C ₄ H ₉) ₃ P | 180 | 1000/68 | 60 | | 1,05 | 1,25 | 90 | 161 ^d | 309 | 3610 |

^a ausgedrückt in % im Vergleich mit der Menge, die theoretisch zur Umwandlung der 1-n-Olefin-Komponente erforderlich ist.
^b gemäß GC reagierten nur 42 % des 1-n-Heptens, bevor die Hemmung auftrat.
^c gemäß GC reagierten nur 155 des 1-n-Heptens. Die H₂/CO-Aufnahme hörte nach einer Minute auf.
^d Die gesamte Ausbeute an Aldehyden plus Alkoholen betrug gemäß GC 165 %.

Beispiel 1

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem
Tri-n-octylphosphin-Rhodiumkomplex bei 68 bar (1000 psi)

Die zuvor beschriebene C₁₀-Fraktion des Fluidkokernaphtha wurde bei 180°C unter 68 bar (1000 psi) unter Verwendung des Niederdruckverfahrens hydroformyliert. Das Katalysatorsystem wurde aus 2mM Rhodiumdicarbonylacetylacetonat und 0,14 M Tri-n-octylphosphin erzeugt. Die Reaktionszeit betrug 60 Minuten. Das Verhältnis des am Anfang vorhandenen H₂/CO war 1; das H₂/CO-Einsatzmaterial hatte ein Verhältnis von 51:49. Das am Ende vorhandene H₂/CO-Verhältnis des Kopfraums betrug 52 zu 48 und zeigte ein praktisches Fehlen der Hydrierung an.

Die Umsetzung verlief während der Anfangsperiode von etwa 5 Minuten sehr schnell, dann wurde die Umsetzung langsamer und langsamer. Offenbar wurde die 1-n-Decenkomponente des Einsatzmaterials rasch hydroformyliert, während die isomeren Typ II- und Typ III-Decene reaktionsträger waren.

Eine GC-Analyse der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung zeigte, daß 1-n-Decen fehlte. Offenbar hatte es unter Bildung von n-Undecanal und 2-Methyldecanal reagiert. Die letzteren Verbindungen bildeten etwa 69 % der gesamten gebildeten Aldehyde. Das Verhältnis der hergestellten n- zu iso-Aldehyden betrug 1,88.

Auf Grundlage der ursprünglichen Konzentration von 1-n-Decen im Einsatzmaterial wurde die theoretischen Menge an C₁₁-Aldehyden berechnet. Die gesamten Aldehyde waren 171 % der Menge, die aus 1-Decen hätte erzeugt werden können. Offenbar wurden größere Mengen der Typ II Decenkomponenten in dem Einsatzmaterial ebenfalls hydroformyliert. Andererseits zeigte das GC, daß 2-Methylnonen noch im wesentlichen nicht umgewandelt in der Reaktionsmischung war. Dies zeigt, daß die Typ III Olefine des Einsatzmaterials in Gegenwart dieses Katalysatorsystems von niedriger Reaktivität sind.

Beispiel 2

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem
Tri-n-octylphosphin-Rhodiumkomplex bei 23,8 bar (350 psi)

Das Experiment aus Beispiel 1 wurde mit 23,8 bar (350 psi) anstelle von 68 bar (1000 psi) Druck wiederholt. Qualitativ war die Reaktion sehr ähnlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit war nur geringfügig niedriger. Das am Ende vorhandene H₂/CO-Verhältnis im Kopfraum betrug 51/49.

Das Verhältnis der beiden überwiegenden Produkte, n-Undecanal zu 2-Methyldecanal, betrug etwa 2. Diese beiden Aldehyde repräsentieren 119 % der berechneten Ausbeute, bezogen auf das Ausgangsmaterial 1-n-Decen. Die gesamte Aldehydausbeute ist 187 % des auf 1-Decen basierenden Wertes. Daher ist die Menge der obigen beiden Aldehyde etwa 62 % der Gesamten.

Beispiel 3

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem
Tri-i-octylphosphin-Rhodiumkomplex bei 23,8 bar (350 psi)

Das Experiment aus Beispiel 1 wurde mit dem Rhodiumkomplex von Tri-i-octylphosphin [Tris(2,4,4-Trimethylpentyl)phosphin] als Katalysator anstelle von Tri-n-octylphosphin wiederholt. Die Reaktion war der aus Beispiel 2 sehr ähnlich, mit Ausnahme des niedrigeren n/i-Verhältnisses der beiden Hauptprodukte. Das Verhältnis von n-Undecanal zu 2-Methyldecanal betrug 1,64 in den vorliegenden Experimenten, während in Beispiel 1 ein Verhältnis von 1,88 gefunden wurde. Das verringerte n/i-Verhältnis war offenbar ein Resultat des sterischen Abdrängeffekts der voluminösen Tri-i-octylliganden. Die beiden Haupt-Aldehydprodukte repräsentieren 94 % der theoretischen Ausbeute, bezogen auf den 1-n-Decengehalt des Einsatzmaterials. Auf der gleichen Grundlage wurde gefunden, daß die gesamte Aldehydausbeute 128 % betrug. Daher beträgt die Menge der obigen beiden Aldehyde etwa 74 % der insgesamt hergestellten Aldehyde.

Beispiel 4

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit Rhodiumkomplex in Gegenwart von 1M Tributylphosphin

Die C₁₀-Fraktion des Kokernaphtha wurde unter den Bedingungen aus Beispiel 1 hydroformyliert. Es wurde allerdings 1 M Tributylphosphin anstelle von 0,14 M Tri-n-octylphosphin verwendet, um den Effekt eines erhöhten Überschusses an Phosphinligand festzustellen. Außerdem wurden 4 mM anstelle von 2 mM Rhodium verwendet, um dem hemmenden Effekt des zugesetzten Liganden entgegenzuwirken.

Die anfängliche Reaktion war sehr schnell. Alles 1-n-Decen wurde in etwa 140 Sekunden umgewandelt. Danach wurden die innerständigen Decene mit einer viel geringeren Geschwindigkeit umgewandelt. Nach 60 Minuten war die Geschwindigkeit des CO/H₂-Verbrauchs ziemlich niedrig. Die Umsetzung wurde nach 60 Minuten abgebrochen.

Eine GC-Analyse der Reaktionsmischung zeigte, daß die beiden Haupt-Reaktionsprodukte, n-Undecanal und 2-Methyldecanal, in einem erhöhten Verhältnis gebildet wurden. Aufgrund des erhöhten Überschusses der Trialkylphosphinligandkonzentration war das n/i-Verhältnis signifikant höher, 2,02 (In Gegenwart der geringeren Ligandkonzentration in Beispiel 3 betrug das n/i-Verhältnis 1,88). Die Menge der beiden überwiegenden Produkte betrug 102 % des Wertes, der für die aus 1-n-Decen erzeugbaren Mengen berechnet worden war. Die Gesamtmenge der gebildeten Aldehydprodukte betrug 130 % des theoretisch für 1-n-Decen berechneten Wertes.

Beispiel 5

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit Rhodium-dicarbonylacetylacetonat

Das gleiche C₁₀-Naphtha wurde auch unter den Bedingungen der vorherigen Beispiels hydroformyliert, aber ohne Phosphin als Katalysatormodifizierer. In diesem Beispiel wurde der übliche Rhodiumkatalysatorvorläufer, Rhodium-dicarbonylacetylacetonat, allein in Mengen verwendet, die einer Rhodiumkonzentration von 2 mM entsprachen.

Offenbar aufgrund der Abwesenheit von Phosphinmodifizierungs-
ligand war die Reaktion langsam. Obwohl die Reaktionszeit
auf 120 Minuten verlängert wurde, blieb sogar die Umwandlung der
reaktivsten Olefinkomponente des Einsatzmaterials, 1-n-Decen,
unvollständig. Außerdem betrug die Menge an verbrauchtem Reak-
tantgas CO/H_2 nur die Hälfte von der des vorherigen Beispiels
(Das 1/1-Verhältnis von H_2/CO wurde während der Reaktion auf-
rechterhalten).

Die Hauptprodukte der Reaktion waren wieder Undecanal und 2-
Methyldecanal, erzeugt aus 1-n-Decen. Sie repräsentierten etwa
77 % der Aldehydprodukte. Es wurde kein Alkoholprodukt beobach-
tet. Das n/i-Verhältnis der beiden Hauptprodukte war 1,93.

Beispiel 6

Hydroformylierung von C_{10} -Naphtha mit Tri-n-butylphosphin-
Rhodiumkomplex bei 23,8 bar (350 psi) 5/1 H_2/CO -Druck

Das C_{10} -Naphtha wurde unter den Bedingungen aus Beispiel 4,
aber mit verringertem Druck von 23,8 bar (350 psi) mit 5/1 H_2/CO
hydroformyliert. Die Menge an Rhodium wurde auf 2 mM vermindert.
Die Tri-n-butylphosphinkonzentration war die gleiche, 1 M. Das
Verhältnis H_2/CO von 5/1 wurde durch ein Einsatzmaterialgasver-
hältnis von 53/47 aufrechterhalten.

Der deutlich verringerte CO-Partialdruck in dieser Umsetzung
erhöhte das n/i-Verhältnis der beiden überwiegenden Aldehydpro-
dukte ohne größeres Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Vergleich mit Beispiel 4 erhöhte sich das n/i-Verhältnis
der beiden Hauptprodukte von 2,02 auf 3,2. Diese beiden Produkte
repräsentieren 68,5 % der gesamten Aldehydausbeute. Während der
Reaktionszeit von 60 Minuten wurden keine Alkohole gebildet. Die
auf 1-n-Decen basierende Ausbeute betrug 101 % für die beiden
Haupt-Aldehyde. Die gesamten Aldehyde lagen in einer Menge von
147 % der auf 1-Decen basierenden berechneten Ausbeute vor und
zeigen so eine signifikante Umwandlung von einigen der anderen
Olefinkomponenten des Einsatzmaterials. Die zur Hydroformylierung
des gesamten 1-Decens benötigte Menge an H_2/CO wurde während
der ersten 7 Minuten des Experiments verbraucht.

Beispiel 7

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem Rhodiumkomplex von n-Octadecyldiphenylphosphin bei 145°C

Die C₁₀-Naphthafraktion wurde mit dem Rhodiumkomplex eines Alkyldiarylphosphins hydroformyliert, um ein höheres Verhältnis von n- zu iso-Aldehydprodukten herzustellen. Um das Katalysatorsystem zu erzeugen, wurden 2 mM Rhodium und 1M n-Octadecyldiphenylphosphin verwendet. Die Umsetzung wurde bei 145°C unter 23,8 bar (350 psi) 5/1 H₂/CO-Druck durchgeführt. Während der Umsetzung wurde eine 53/47-Mischung aus H₂/CO zugeführt. Dieses Einsatzmaterial hielt das am Anfang vorhandene H₂/CO-Verhältnis während der Versuchszeit von 60 Minuten mehr als aufrecht. Das am Ende vorhandene H₂/CO-Verhältnis betrug 5,75, was die Abwesenheit umfangreicherer Hydrierungs-Nebenreaktionen anzeigt. Verglichen mit dem vorherigen Beispiel liegt der Unterschied in dem verwendeten Typ von Phosphinligand und der Reaktionstemperatur.

Die Verwendung des Alkyldiarylphosphinliganden führte zu einer deutlich erhöhten Selektivität der Hydroformylierung von 1-n-Decen zu n-Undecanal. Das n/i-Verhältnis der beiden Haupt-Aldehydprodukte war 6,76. In Gegenwart dieses Liganden wurde auch eine schnellere Hydroformylierungsgeschwindigkeit beobachtet. Eine zur Umwandlung des gesamten 1-n-Decen ausreichende Menge an H₂/CO wurde innerhalb von 3 Minuten verbraucht.

Nach der Reaktionszeit von 60 Minuten zeigten GC-Analysen, daß die Menge der beiden Haupt-Aldehydprodukte 106 % der berechneten Ausbeute für 1-n-Decen betrug. Das gesamte Aldehydprodukt betrug 164 % dieser Ausbeute und es wurden keine Alkohole gebildet.

Beispiel 8

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem Rhodiumkomplex von Tri-i-butylphosphin

Die C₇-Naphthafraktion wurde unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 1 hydroformyliert, d. h. bei 180°C unter 68 bar (1000 psi) 1/1 H₂/CO-Druck. Allerdings wurde anstelle eines Tri-n-alkylphosphins ein sterisch gehindertes Tri-i-alkylphosphin, Tri-2-methylpropylphosphin (Tri-i-butylphosphin), verwendet. Die

Konzentration des Phosphorliganden betrug 0,14 M, die Rhodiumkonzentration 2 mM. Das Zuführen eines 51/49-Mischung aus H_2/CO wie üblich erhielt die äquimolare Synthesegas-Reaktantmischung während der Reaktionszeit von 60 Minuten aufrecht.

Die Verwendung des Tri-*i*-butylphosphinliganden führte zu einer schnellen Reaktion mit niedriger *n/i*-Selektivität. Während der ersten Minute der Reaktion wurde genug H_2/CO -Reaktant verbraucht, um das gesamte 1-*n*-Decen in der Reaktionsmischung umzuwandeln. Das *n/i*-Verhältnis der beiden Haupt-Aldehydprodukte betrug 1,25. Nach dem vollständigen Versuch zeigte GC, daß die kombinierte Ausbeute der beiden gebildeten Hauptprodukte 90 % des für 1-*n*-Decen berechneten Wertes betrug. Die gesamte Aldehydausbeute entsprach 161 % dieses Wertes. Bei dieser Reaktion wurden auch geringe Mengen an Alkoholen gebildet. So betrug die kombinierte Ausbeute an Aldehyden und Alkoholen 165 % der theoretischen Ausbeute der Hydroformylierung der 1-*n*-Decenkomponente.

Beispiel 9

Hydroformylierung von C_{16} - bis C_{18} -Gasöl mit

Tri-*i*-butylphosphin-Rhodiumkomplex bei 180°C und 68 bar (1000 psi)

Ein leichtes Gasöl aus einem breiten Schnitt aus einem Fluidkoker wurde im Vakuum destilliert, um eine C_{16} - bis C_{18} -Fraktion mit einem Siedebereich von 74 bis 82°C bei 0,1 mm zu liefern. Eine Kapillar-GC-Analyse dieser Fraktion zeigte, daß sie ungefähr die folgenden Prozentsätze an 1-*n*-Olefinen (C_n'') und *n*-Paraffinen (C_n') enthielt: C_{15}'' 0,30; C_{15}' 0,28; C_{16}'' 10,06; C_{16}' 6,25; C_{17}'' 7,90; C_{17}' 7,90; C_{18}'' 3,34; C_{18}' 3,10; C_{19}'' 0,78; C_{19}' 0,62.

Etwa 100 g des obigen Destillateinsatzmaterials wurden unter Verwendung des Niederdruck-Hydroformylierungsverfahrens unter 68 bar (1000 psi) 1/1 H_2/CO -Druck bei 180°C in Gegenwart von 2 mM Rhodium und 140 mM Triisobutylphosphin hydroformyliert.

Die Gasverbrauchswerte zeigen eine sehr schnelle Anfangsreaktion und offenbar eine sehr effektive Umwandlung der 1-*n*-Olefinkomponenten. Nach dieser Anfangsstufe sank die Geschwindigkeit stetig ab, als die weniger reaktiven Olefine umgewandelt

wurden. Bei einem Gasverbrauch, der für eine 50 % Umwandlung eines C₁₇-Einsatzmaterials mit 50 % Olefingehalt berechnet worden war, wurde die Umsetzung abgebrochen.

Kapillar-GC-Analyse der Reaktionsmischung zeigte eine vollständige Umwandlung der 1-n-Olefine und die Bildung der entsprechenden 1-n-Aldehyde und 2-Methyl-substituierten Aldehyde mit einem Kohlenstoffatom mehr als das Stammolefin. Das Verhältnis dieser n- und i-Aldehydprodukte betrug 1,35. Zusammen repräsentierten sie 69 % der gesamten gebildeten Aldehyde. Ein Vergleich der Intensitäten der Peaks der beiden überwiegenden Typen von Aldehydprodukten und der n-Paraffine zeigten, daß die Ausbeute dieser Aldehyde etwa 61 % des für die 1-n-Olefine berechneten Wertes ist. Daher tritt eine signifikante Isomerisierung von 1-n-Olefin zu innenständigem Olefin während der Hydroformylierung auf. Die gebildeten linearen Olefine wurden in 2-Ethyl- und mit höherem Alkyl substituierte Aldehyde umgewandelt, die das meiste der unbedeutenderen C₁₇- bis C₁₉-Aldehydprodukte bildeten.

Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum destilliert, um das Einsatzmaterial von den Produkten zu trennen. Etwa 15 g eines klaren gelb-grünlichen Produkts wurde als Destillat im Siedebereich von 102 bis 124°C bei 0,05 mm erhalten.

Hydroformylierung bei mittlerem Druck in Gegenwart von Phosphin-Kobaltkomplexen (Beispiel 9 bis 13)

Das zuvor beschriebene, nicht behandelte C₄- bis C₁₂-Fluidkernaphtha und dessen Destillatfraktionen wurden ebenfalls in Gegenwart von Kobaltkomplexen mit Trialkylphosphinverbindungen hydroformyliert.

Im allgemeinen änderte das Ersetzen des Rhodiums durch Kobalt in diesen Phosphinkomplexxatalysatorsystemen die Aktivität und Selektivität des Systems. Die inhärente Aktivität des Kobaltsystems ist etwa 2 Zehnerpotenzen kleiner. Im Gegensatz zu Rhodium sind die Kobaltkomplexe multifunktionelle Komplexe. Die Olefinisomerisierung tritt extensiv auf; dies führt zu einem Anstieg des n/i-Verhältnisses der Produkte. Die Hydrierung von Aldehyd zu Alkohol tritt auch extensiv auf. Da die Hauptprodukte Alkohole sind und die Reaktionen bei mittlerem anstelle von

niedrigem Druck durchgeführt werden, sind die auf den Synthesegasverbrauch basierenden Olefinumwandlungen relative anstelle von absoluten Werten.

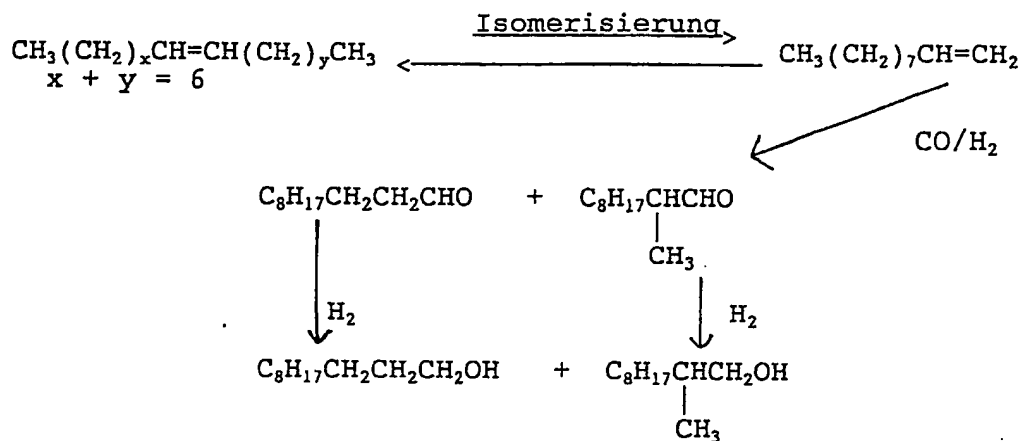
Beispiel 10

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem Tri-n-octylphosphin-Kobaltkomplex bei 102 bar (1500 psi)

Die in den vorherigen Beispielen verwendete C₁₀-Fraktion des Fluidkokernaphtha wurde auch unter Verwendung eines auf Dikobaltoctacarbonyl und Tri-n-octylphosphin basierenden Katalysatorsystems hydroformyliert. Die Konzentrationen waren 40 mM Kobalt und 120 mM Phosphinligand (P/Co = 6). Die Reaktion wurde bei 180°C unter 102 bar (1500 psi) 2 Stunden lang durchgeführt. Das am Anfang vorhandene H₂/CO-Verhältnis war 1. Während des Versuchs wurde ein H₂/CO-Verhältnis von 60/40 verwendet. Das am Ende vorhandene H₂/CO-Verhältnis im Kopfraum war 48/50. Es gab kein offensichtliches Absinken der Hydroformylierungsgeschwindigkeit während der Umsetzung. Die maximale Geschwindigkeit wurde nach etwa 10 Minuten erreicht. In 120 Minuten betrug das verbrauchte H₂/CO-Einsatzmaterial etwa 155 % der theoretisch zur Umwandlung der 1-n-Decenkomponente zu Undecylalkohol erforderlichen Menge.

Das Gaschromatogramm der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung zeigt keine signifikanten Mengen an vorhandenem 1-n-Decen. Allerdings scheinen andere Decen-Isomere als Folge der gleichzeitigen Isomerisierung-Hydroformylierung in erhöhten Mengen vorhanden zu sein.

Die Hydroformylierung produzierte die erwarteten zwei signifikanten, von 1-n-Decen abgeleiteten Aldehydprodukte. Allerdings wurden diese größtenteils zu den entsprechenden Alkoholen hydriert, wie durch das Reaktionsschema gezeigt wird:



Die Menge der obigen 4 Produkte beträgt etwa 75,5 % der berechneten Ausbeute für 1-Decen.

Die gesamte Ausbeute von Aldehyden plus Alkoholen wurde auf Grundlage der Kapillar-GC-Analyse der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung berechnet. Sie betrug 139 % der für eine vollständige Umwandlung der 1-n-Decenkomponente berechneten Produkte. Das n-Aldehyd plus n-Alkohol bildeten eine Menge von 52,1 % der Gesamtprodukte. Die meisten der Produkte, 92,1 %, waren Alkohole. Nur etwa 7,9 % waren Aldehyde. Das n/i-Verhältnis der 4 überwiegenden, hauptsächlich von 1-n-Decen abgeleiteten Produkte war hoch, 7,62.

Beispiel 11

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit einem Tri-n-butylphosphin-Kobaltkomplex

Die C₁₀-Fraktion des Kokernaphtha wurde in Gegenwart von Dikobaltoctacarbonyl plus Tri-n-butylphosphin-Katalysatorsystemen mit einem P/Co-Verhältnis von 3 hydroformyliert. Die Umsetzungen wurden bei 180°C unter 102 bar (1500 psi) 1/1 H₂/CO-Druck durchgeführt. Das hohe H₂/CO-Verhältnis wurde durch Zugabe einer 60/40-Einsatzmaterialmischung während der Umsetzung aufrechterhalten.

Die Absorptionsgeschwindigkeit des H_2/CO -Reaktantgases zeigte, daß die Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration des Katalysators eine am Anfang gelegene Hemmungsperiode aufwies. Mit 40 mM Kobalt beträgt diese Hemmungsperiode etwa 5 Minuten, mit 120 mM Co beträgt sie weniger als 1 Minute. Mit 40 mM Kobalt (Beispiel 16) werden 35 Minuten gebraucht, um genug H_2/CO für eine vollständige Umwandlung der 1-n-Decenkomponente des Naphthaschnitts zu verbrauchen. Mit 120 mM Kobalt (Beispiel 17) sind nur etwa 10 Minuten erforderlich, um diese Umwandlung zu erreichen. Die Absorptionsgeschwindigkeit zeigt eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung in Abhängigkeit von der Kobaltkonzentration.

Die erste Umsetzung mit 40 mM Kobalt (Beispiel 16) wurde insgesamt 1290 Minuten durchgeführt. In dieser Zeit wurden 0,254 Mol H_2/CO verbraucht. Das ist etwa das zweieinhalbfache der Menge, die zur Umwandlung der 1-Decenkomponente in die entsprechenden Aldehyde notwendig ist. Es wurden allerdings die meisten der Aldehyd-Primärprodukte zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Die beiden Haupt-Aldehydprodukte und die entsprechenden Alkohole sind von 1-Decen über kombinierte Isomerisierung/Hydroformylierung wie in Beispiel 14 beschrieben abgeleitet. Kapillar-GC zeigte, daß die Ausbeute der gesamten oxygenierten Produkte 63,2 % des für eine vollständige Umwandlung der 1-Decenkomponente berechneten Wertes betrug. Etwa die Hälfte der Produkte waren geradkettig. Die meisten der Produkte, 91,2 %, waren Alkohole anstelle von Aldehyden. Das n/i-Verhältnis der vier überwiegenden Produkte war 7.

Die zweite Umsetzung mit 120 mM Kobalt (Beispiel 17) wurde insgesamt 60 Minuten lang durchgeführt und verbrauchte 0,292 Mol H_2/CO . Dies ist beinahe das Dreifache der zur Umwandlung von 1-Decen in Aldehyde benötigten Menge. Wieder wurden die meisten der gebildeten Aldehyde zu Alkoholen reduziert. Kapillar-GC zeigte, daß die erhöhte Katalysatorkonzentration zu einer ungefähren Verdoppelung der Gesamtproduktausbeute auf 129 % des berechneten Wertes für die 1-n-Deceneinsatzmaterialkomponente führte. Die Ausbeute der vier überwiegenden Produkte, die von 1-n-Decen abgeleitet werden konnten, betrug 64,8 %. Das n/i-Ver-

hältnis dieser Produkte betrug 8,45. Etwa 44,8 % der Gesamtprodukte waren vollständig linear.

Beispiel 12

Hydroformylierung von C₉- bis C₁₆-leichtem Gasöl mit Trioctylphosphin-Kobaltkomplex

Das zuvor beschriebene C₉- bis C₁₆-leichte Gasöl wurde unter Verwendung eines auf Tri-n-octylphosphin-Kobaltkomplex basierenden Katalysators bei 180°C unter 68 bar (1000 psi) Druck und einem 3/2 H₂/CO-Reaktantverhältnis hydroformyliert. Kobaltcarbo-nyl wurde als Katalysatorvorläufer verwendet; seine Konzentration betrug 40 mM, d. h. 0,0472 % Kobaltmetall. Der Phosphinligand wurde in einer Konzentration von 240 mM verwendet, um ein P/Co-Verhältnis von 3/1 zu liefern. Es wurde zugesetzt, um das Kobalt zu stabilisieren und ein lineareres Produkt zu erhalten.

Die Umsetzung wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde keine Anlaufperiode beobachtet. Die Umsetzung wurde nach 60 Minuten abgebrochen, obwohl die H₂/CO-Aufnahme während der Reaktionsperiode fortbestand. Die Menge an verbrauchtem H₂ und CO zeigten, daß die Hydroformylierung und Hydrierung beide in großem Ausmaß auftraten. GC zeigte, daß die Produkte hauptsächlich Alkohole waren. Um die Analyse der Alkoholprodukte im GC zu verstärken, wurden die Reaktionsmischungen mit einem Überschuß eines Silylierungsmittels behandelt, welches bewirkt, daß die CH₂OH-Gruppen der Alkohole in CH₂OSi(CH₃)₃-Gruppen überführt werden. Die Retentionszeiten der resultierenden verkappten Alkohole in der GC-Säule wird signifikant erhöht. Die Verschiebung

der Retentionszeiten durch Silylierung bestätigte, daß die Hauptprodukte Alkohole waren.

Das GC der am Ende vorhandenen, silylierten Reaktionsmischung wird in Figur 10 gezeigt. Das GC zeigt, daß keine der 1-n-Olefinkomponenten des Einsatzmaterials in dem Einsatzmaterial in dem Produktstrom verblieb. Die verkappten Alkoholprodukte sind hauptsächlich n-Alkoholderivate. Obwohl viele verzweigte Alkoholderivate vorhanden sind, finden sie sich meistens in geringen Mengen. Aufgrund ihrer verlängerten Retentionszeit liegen die Peaks der meisten der verkappten Alkohole außerhalb derer des Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials.

Ein Vergleich der Peakhöhen der aus Gasöl abgeleiteten verkappten n-Alkoholprodukte zeigen eine ähnliche Verteilung wie die der Ausgangs-1-n-Olefine (und n-Paraffine). Daher ist die Reaktivität der Einsatzmaterial-1-n-Olefine in Gegenwart der Phosphin-Kobaltkomplekkatalysatoren im wesentlichen unabhängig von der Kohlenstoffzahl der Olefine.

Beispiel 13

Hydroformylierung von C₁₀-Gasöl mit Triethylphosphin-Kobaltkomplex

Die Hydroformylierung der zuvor beschriebenen C₁₀-Kokergasölfraktion wurde auch in Gegenwart eines Tri-n-alkylphosphin-Kobaltkomplekkatalysators bei hohem Druck, d. h. 204 bar (3000 psi) versucht. Die Beispiele 9 bis 11 haben uns gezeigt, daß Phosphin-Kobaltkomplexe die Hydroformylierung von Kokernaphtha unter niedrigem Druck, d. h. 68 bar (1000 psi) bei 180°C und mittlerem Druck, d. h. 102 bar (1500 psi) bei 180°C katalysiert. Der Zweck der vorliegenden Versuche war, den Effekt des Drucks auf die Stabilität und Selektivität des Katalysatorsystems zu bestimmen.

Triethylphosphin wurde als Ligand gewählt, weil es in dem vorliegenden Hochtemperaturverfahren potentiell anwendbar ist. Triethylphosphin ist ziemlich flüchtig (Siedepunkt 130°C), so daß überschüssiger Ligand als Vorlauf durch Destillation entfernt werden kann. Triethylphosphin kann auch leicht aus der

Reaktionsmischung durch eine Wäsche mit wäßriger Säure entfernt werden und dann durch Zugabe einer Base gewonnen werden.

Als Vorläufer des Phosphinkomplexes wurde Dikobaltoctacarbonyl verwendet. Eine Menge entsprechend 0,472 % Co wurde verwendet [0,04 M $\text{Co}_2(\text{CO})_8$]. Es wurden 2,9 % (0,24 M) Triethylphosphin zugesetzt. So war das P/Co-Verhältnis 3. Der Triethylphosphinkatalysator wurde in dem Naphthaeinsatzmaterial gelöst, das dann unter H_2/CO -Druck erhitzt wurde. Unter den Reaktionsbedingungen wurde eine konzentrierte Lösung des Dikobaltoctacarbonyl zu der Reaktionsmischung gegeben, um den Katalysator vorab zu bilden und die Reaktion zu starten.

Die Reaktion wurde mit Kapillar-GC-Analysen von Proben verfolgt, die nach 10, 30, 60, 120 und 180 Minuten genommen wurden. Extensive Isomerisierung von 1-n-Decen zu innenständigen Decenen fanden in 30 Minuten statt. Die Hydroformylierung und Hydrierung des Aldehyds verlief eher langsam. Wie erwartet ist der Phosphinkomplex des Kobalt ein stabilerer, aber weniger aktiver Hydroformylierungskatalysator.

Um die Empfindlichkeit von GC und GC/MS für Alkohole zu erhöhen und deren Retentionszeiten zu verlängern, wurde die Reaktionsmischung mit einem Silylierungsmittel behandelt. Das Kapillar-GC der resultierenden Mischung ist in Figur 11 gezeigt.

Das GC/MS bestimmte, daß die meisten der Reaktionsprodukte primäre Alkohole waren. Die einzigen wahrnehmbaren vorhandenen Aldehydkomponenten waren geringe Mengen an n-Undecanal und 2-Methyldecanal. Sie sind in Mengen von weniger als 5 % der gesamten oxygenierten Produkte vorhanden.

Wie aus der Figur offensichtlich ist, war das Hauptprodukt der Reaktion der n- C_{11} -Alkohol, Undecanol. Er stellt 50 % der gesamten Reaktionsmischung. So weisen nur etwa 50 % der Produkte Verzweigungen auf. Es wurden auch signifikante Mengen an 2-Methyldecanol gebildet. Das n/i-Verhältnis dieser beiden Produkte war etwa 10. Das bedeutet, daß die Hydroformylierung von 1-Decen hoch selektiv war, da beide dieser Komponenten daraus abgeleitet waren. Die unbedeutenderen Alkoholkomponenten konnten aufgrund der Ähnlichkeiten in ihren Massenspektren nicht identifiziert werden. Basierend auf den relativ kurzen GC-Retentionszeiten

waren die isomeren C_{12} -Alkohole wahrscheinlich zweifach verzweigte Verbindungen.

Die Reaktionsmischung wurde auch unter Verwendung von GC mit gepackten Säulen analysiert, um die Menge an gebildeten schweren Verbindungen zu bestimmen. Die schweren Verbindungen betrugen nur etwa 0,3 % im Rückstandsprodukt. Die Gegenwart des Phosphinliganden hemmte offenbar die Bildung der schweren Nebenprodukte.

Die Umsetzung wurde nach 180 Minuten angehalten. Danach wurden die verbleibenden 1 704 g der Produkt-Katalysator-Mischung aufgearbeitet. Das überschüssige Phosphin und dann die nicht umgesetzten Komponenten wurden zuerst im Hochvakuum bei Raumtemperatur entfernt. In Abwesenheit von überschüssigem Phosphin war die verbleibende Produkt- plus Katalysatormischung allerdings instabil, wenn sie im Vakuum auf 90°C erhitzt wurde. Die thermische Zersetzung wurde durch einen Verlust des Vakuums angezeigt. Daher wurde die versuchte Destillation abgebrochen und der Katalysator wurde von dem Rückstand durch Behandlung mit wäßriger Essigsäure plus Luft wie üblich entfernt. Die Wasserorganische Mischung wurde mit Hexan verdünnt, um die Abtrennung der organischen Phase zu erleichtern. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wog das restliche Produkt 420 g. Dies sind etwa 25 Gew.% der rohen Reaktantmischung. Ungeachtet der Gewichtserhöhung der olefinischen Reaktionsmischung während der Reaktion entsprach die obige Menge an gesamten oxygenierten Produkt der Umwandlung von 25 % der als Einsatzmaterial verwendeten Gasölmischung.

Das kobaltfreie restliche Produkt wurde unter 0,12 mm Druck destilliert. Die isomeren Undecylalkoholprodukte wurden als klares farbloses flüssiges Destillat zwischen 80 und 90°C erhalten. Die dunklen restlichen schweren Nebenprodukte bildeten eine Menge von etwa 5 % der gesamten Oxygenierten.

Beispiele 14 bis 16

Hydroformylierung von C_{16} - bis C_{18} -Gasöl mit Triethylphosphin-Kobaltkomplex bei 180°C und 1500 psi

Das leichte Gasöl aus breitem Schnitt des vorherigen Beispiels wurde unter Verwendung des Verfahrens bei mittlerem Druck

in Gegenwart von 0,23 M Kobalt und 0,72 M Triethylphosphin hydroformyliert. Die Umsetzung wurde bei 180°C unter Verwendung eines am Anfang vorhandenen 1/1 H₂/CO-Reaktantverhältnisses bei einem Druck von 102 bar (1500 psi) durchgeführt. Der Druck wurde mit einem Einsatzmaterialgas im Verhältnis von 3/2 H₂/CO aufrechterhalten.

Im ersten Beispiel (23) fand eine rasche Anfangsreaktion statt. Die GC-Analysen zeigten, daß unter Annahme von 50 % Olefingehalt im Einsatzmaterial etwa die Hälfte der Olefine in 12 Minuten hydroformyliert wurde. Die überwiegenden Reaktionsprodukte waren die C₁₇- bis C₁₉-n-Aldehyde und 2-Methylaldehyde in einem n/i-Verhältnis von etwa 5.

Im zweiten Beispiel (24) wurde das gleiche Einsatzmaterial unter den gleichen Bedingungen verwendet, aber nach einer einmonatigen Lagerung bei Raumtemperatur ohne Antioxidans. Es trat keine Reaktion auf. Das Kobalt wurde ausgefällt. Die Untersuchung des gealterten Einsatzmaterials auf Peroxid verlief positiv.

Im dritten Beispiel (25) wurde das gealterte Einsatzmaterial im Vakuum destilliert, bevor es in einem weiteren Hydroformylierungsexperiment unter den gleichen Bedingungen verwendet wurde. Die Resultate mit dem erneut destillierten Einsatzmaterial waren etwa die gleichen wie mit dem frischen Einsatzmaterial aus Beispiel 23.

Hochdruck-Hydroformylierung von C₄- bis C₁₂-Naphthafraktionen in Gegenwart von Kobaltkomplexen (Beispiele 17 bis 23)

Das zuvor beschriebene C₄- bis C₁₂-Fluidkokernaphtha, das 1-n-Olefine als überwiegenden Typ von Olefinreaktant enthielt, wurde ebenfalls erfolgreich in Gegenwart von Kobaltkomplexen ohne Phosphinmodifizierungsmittel bei hohem Druck hydroformyliert. C₁₀- und C₈-Einsatzmaterialien wurden detailliert untersucht. Die verwendeten Reaktionsbedingungen und einige der erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle XVIII zusammengefaßt.

Im allgemeinen führte das Weglassen des Trialkylphosphin-Modifizierungsliganden aus diesen Kobaltcarbonylkomplekxkatalysatoren zu größerer Hydroformylierungsaktivität. Allerdings wurde

das Verhältnis der n-Aldehyde zu den 2-Methyl-verzweigten Aldehyden drastisch reduziert auf Werte zwischen etwa 1,9 und 3,2. Die Kobaltkatalysatoren konnten nicht nur bei hohen, sondern ebenso bei niedrigen Temperaturen verwendet werden. Im Niedrigtemperaturbereich von 110 bis 145°C war das Verfahren selektiv zur Herstellung dieser überwiegenden Aldehydisomere. Die Geschwindigkeit der Olefinisomerisierung war drastisch verringert. Das n/i-Verhältnis der Produkte und die Menge an Aldehyd-Dimer- und -Trimerprodukten waren umgekehrt proportional zu der Reaktionstemperatur.

Beispiel 17

Hydroformylierung von C₄- bis C₁₂-Naphtha mit H₂/CO mit Dikobaltoctacarbonyl bei 150°C und 306 bar (4500 psi) .

Der zuvor beschriebene breite Naphthaschnitt wurde in einer 1:1-Mischung mit Hexan in Gegenwart von 0,2 % Kobalt bei 150°C durch eine ungefähre 55 zu 45-Mischung von H₂ und CO bei 306 bar (4500 psi) unter Verwendung des Hochtemperaturverfahrens hydroformyliert. Nach 10, 30, 60, 120 und 180 Minuten wurden Proben der Reaktionsmischung gezogen, um das Fortschreiten der Reaktion durch Kapillar-GC-Analysen zu verfolgen.

Die GC-Werte zeigten eine lange Anlaufzeit. Bis zu 30 Minuten wurde keine 1-n-Olefinumwandlung beobachtet. Beispielsweise blieb das Verhältnis von n-1-Decen zu n-Decan das gleiche. Danach trat allerdings eine schnelle Umsetzung auf. Das GC der 120 Minuten-Probe zeigte, daß alle 1-n-Olefinkomponenten vollständig umgewandelt wurden. Die überwiegenden Produktpeaks des GC's sind die der entsprechenden n-Aldehyde. Die unbedeutenden, aber unterscheidbaren Aldehydprodukte sind 2-Methyl-substituierte Aldehyde. Das n/i-Verhältnis dieser überwiegenden Produkte ist etwa 2,8.

Das GC der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung wird in Figur 12 gezeigt. Es zeigt deutlich die überwiegen gebildeten C₅- bis C₁₃-Aldehydprodukte und die C₅- bis C₁₂-n-Paraffine. Ein Vergleich der Kohlenwasserstoffregion der Figur mit Figur 1 des Naphthaeinsatzmaterials zeigt eindeutig, daß bei der Hydroformylierung die 1-n-Olefinverbindungen im wesentlichen vollständig

umgewandelt werden, um hauptsächlich die n-Aldehydprodukte zu liefern. Figur 7 zeigt auch, daß die Peaks der Kohlenwasserstoff- und Schwefelverbindungen des Einsatzmaterials im C₉- bis C₁₂-Paraffinbereich sich mit denen der C₇- bis C₁₀-Aldehydprodukte überschneiden. Da die GC-Retentionszeiten von Komponenten ungefähr proportional zu ihren Siedepunkten sind, zeigt dies, daß die sich überschneidenden Komponenten nicht durch fraktionierte Destillation getrennt werden können.

Beispiele 18 und 19

Hydroformylierung von C₁₀-Naphtha mit 3/2 H₂/CO mit 0,2 und 1 % Kobalt bei 130°C und 204 bar (3000 psi)

Die zuvor beschriebene C₁₀-Fraktion des Fluidkokernaphtha wurde als 1:1 Mischung mit Hexan bei 130°C durch eine etwa 60/40-Mischung H₂/CO bei 204 bar (3000 psi) unter Verwendung des Hochdruckverfahrens hydroformyliert. Der Katalysatorvorläufer war Dikobaltoctacarbonyl.

In dem ersten Experiment entsprach der verwendete Kobaltkomplekkatalysator 0,2 % Kobalt, d. h. 34 mM. Es wurden periodisch Proben aus der Reaktionsmischung gezogen und durch Kapillar-GC analysiert. Das Fortschreiten der Reaktion wurde verfolgt, indem sowohl der verbrauchte 1-Decen-Reaktant als auch das Aldehydprodukt bestimmt wurden. Die Haupt-Aldehydprodukte waren der von 1-Decen abgeleitete n-Aldehyd und 2-Methyl-substituierte Aldehyd. Die erhaltenen Werte sind nachfolgend tabelliert:

| | Reaktionszeit, Min | | | |
|---|--------------------|------|------|------|
| | 10 | 30 | 60 | 120 |
| umgewandeltes 1-Octen, % | 12 | 54 | 100 | 100 |
| überwiegend gebildete Aldehyde, % | 7 | 51 | 93 | 105 |
| insgesamt gebildete Aldehyde, % | | | 143 | 203 |
| n/i Verhältnis der überwiegenden Aldehyde | | 3,35 | 3,39 | 3,12 |

Es ist aus den Werten offensichtlich, daß das 1-n-Decen zuerst umgewandelt wurde. Allerdings fand am Ende der zweistündigen Reaktionszeit auch eine signifikante Umsetzung der isomeren Decene statt. Das am Ende vorhandene Verhältnis der beiden

überwiegend gebildeten Aldehyde betrug 3,15. Es fanden keine signifikanten Sekundärreaktionen statt. Die Alkoholbildung war vernachlässigbar. Hochsiedende Nebenprodukte waren praktisch abwesend.

Im zweiten Experiment wurde die gleiche Umsetzung in Gegenwart von 1 % Kobalt durchgeführt. Dies führte zu einer sehr schnellen Umsetzung. In 10 Minuten war die 1-Decenkomponente vollständig umgewandelt. Die Menge der beiden überwiegend gebildeten Aldehyde betrug 105 % der theoretische von 1-Decen ableitbaren Menge. Die insgesamt gebildeten Aldehyde waren 212 % dieses berechneten Wertes. Das n/i-Verhältnis der beiden überwiegenden Aldehydprodukte war 2,71.

Das zweite Experiment wurde auch 2 Stunden durchgeführt. Während der zweiten Stunde trat viel Hydrierung auf. Am Ende der zweiten Stunde waren im wesentlichen alle der Aldehyd-Primärprodukte in die entsprechenden Alkohole umgewandelt.

Beispiel 20

Hydroformylierung von C_{10} -Naphtha mit H_2/CO -Mischungen mit verschiedenen Verhältnissen und verschiedenen Kobaltkonzentrationen und Abtrennung der C_{11} -Aldehydprodukte

Die verwendete C_{10} -Fraktion war eine hochsiedende Naphthafraktion. Der 1-Decengehalt dieser Fraktion betrug laut GC etwa 16 %. Basierend auf eine NMR-Analyse war die Typverteilung der Decenkomponenten wie folgt:

| $RCH=CH_2$ | $RCH=CHR$ | $R_2C=CH_2$ | $R_2C=CHR$ | Decadien |
|------------|-----------|-------------|------------|------------|
| I | II | III | IV | konjugiert |
| 43 % | 22 % | 14 % | 9 % | 12 % |

Unter der Annahme, daß 1-Decen das einzige vorhandene Typ I Olefin ist, war der Gesamtprozentsatz an olefinischen Ungesättigtheiten 37 %.

Portionen von etwa 1 900 g einer C_{10} -Fluidkokernaphthafraktion ähnlich der zuvor beschriebenen wurde ohne irgendeine signifikante Menge an zugesetztem Lösungsmittel in einem 1-Gallon-Reaktor hydroformyliert. Der Kobaltkatalysator wurde als eine ungefähr 10 % Lösung von Dikobaltoctacarbonyl in Toluol zuge-

setzt. Die resultierenden, im wesentlichen unverdünnten Einsatzmaterialien enthielten erhöhte Konzentrationen sowohl an Olefinreaktanten als auch an Schwefelinhibitoren. Daher erforderten sie größere Mengen an Kobalt zur effektiven Katalyse.

Es wurden zwei Experimente unter Verwendung von Dikobaltotacarbonyl als Katalysatorvorläufer bei 130°C unter 204 bar (3000 psi) Druck mit 1/1 H₂/CO beziehungsweise 3/2 H₂/CO Reaktantgas durchgeführt. Die am Anfang vorhandene Menge an verwendetem Katalysator entsprach in beiden Fällen 0,2 % Kobalt. Diese Menge an Katalysator führte in 5 Stunden in keinem der Fälle zu einer signifikanten Hydroformylierung. Danach wurden, nachdem die Mischung abgekühlt worden war, zusätzliche 0,1 % beziehungsweise 0,2 % Kobalt zugesetzt, und die Umsetzungen erneut gestartet.

Als das erste Experiment in Gegenwart von insgesamt 0,3 % Kobalt wieder aufgenommen wurde, trat Hydroformylierung mit einer mäßigen Geschwindigkeit auf. Alles 1-n-Decen wurde in 120 Minuten verbraucht. Die gesamte Reaktionszeit betrug 5 Stunden. Die GC-Analyse der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung zeigte eine Gesamt-Aldehydproduktausbeute von etwa 253 %, bezogen auf die Menge an 1-n-Decen im Einsatzmaterial. Das n/i-Verhältnis der beiden überwiegenden Aldehyde betrug etwa 2,7. Der Prozentsatz dieser Aldehyde in der Gesamt-Aldehydmischung betrug 41 %. Im Fall des zweiten Experiments (Beispiel 30) mit insgesamt 0,4 % Kobalt war die Hydroformylierung schnell. Alles 1-Decen wurde innerhalb von 10 Minuten umgewandelt. Diese Umsetzung wurde mit den erhöhten Mengen an Kobalt 3 Stunden fortgesetzt.

Insgesamt ergaben die beiden Experimente ähnliche Resultate und zeigten, daß die am Anfang vorhandenen geringen Mengen an Kobaltkatalysator desaktiviert wurden, aber die Inhibitoren damit verbraucht wurden. So zeigten die zugesetzten Mengen an Kobalt eine hohe Aktivität, die von den verwendeten H₂/CO-Verhältnissen wenig abhängig war.

Die Zusammensetzung der kombinierten, am Ende vorhandenen Reaktionsmischungen wird durch Kapillar-GC und GC mit gepackter Säule in Figur 8 beziehungsweise 9 gezeigt.

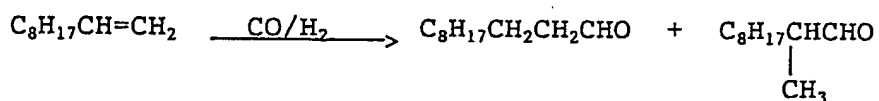
Figur 15 zeigt eine typische Reaktionsmischung, die größere Mengen an n-Paraffin und n-Aldehyd enthält. Eindeutig erkennbare Aldehydprodukte sind auch gezeigt. Diese 2-Alkyl-substituierten Aldehyde sind offenbar von den verschiedenen linearen Olefinisomeren des Einsatzmaterials abgeleitet. Ihre Struktur wurde in GC/MS-Untersuchungen auf Grundlage der durch Elektronenstoßionisation gebildeten charakteristischen Ionen bewertet. Wie durch das Spektrum gezeigt, sind abnehmende Mengen an Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butyl-verzweigten Aldehyden vorhanden.

Figur 16 zeigt das GC mit gepackter Säule von der gleichen Reaktionsmischung. Dieses GC zeigt eine geringere Trennung der individuellen Komponenten, dehnt die Analyse aber auf die hochsiedenden Aldehyd-Dimer- und -Trimer-Nebenprodukte aus. Es zeigt, daß sie nur in einer Menge von etwa 2,9 % der gesamten Reaktionsmischung vorhanden sind.

Zur detaillierteren Untersuchung der Produkte wurde entschieden, die Reaktionsmischungen zu destillieren. Die beiden Produkte wurden kombiniert. Das Kobalt wurde als Kobaltacetat durch Behandlung mit heißer wäßriger Essigsäure plus Luft entfernt. Die organische Phase (976 g) wurde dann im Hochvakuum unter Verwendung einer 1-foot-gepackten Kolonne fraktioniert destilliert. Die nicht umgesetzten C_{10} -Kohlenwasserstoffe wurden bei Raumtemperatur bei 0,1 mm destilliert und in einer Kühlfalle aufgefangen (491 g, 50 Gew.%). Danach wurden die C_{10} -Aldehyde destilliert. Während der Destillation trat eine geringe thermische Zersetzung der restlichen Flüssigkeit auf (wahrscheinlich der Format-Nebenprodukte). Als Folge davon sank das Vakuum auf 0,5 mm. Allerdings ließ die Zersetzung nach, obwohl die Badtemperatur langsam auf 100°C erhöht wurde, das Vakuum verbesserte sich und die C_{11} -Aldehydprodukte wurden zwischen 50 und 60°C bei 0,1 mm destilliert und als farblose Flüssigkeiten (371 g, 38 Gew.%) erhalten. Die restlichen flüssigen Dimere und Trimere waren 112 g (12 Gew.%). Gepackte GC zeigte, daß etwa 2/3 dieses Rückstands aus sehr hoch siedenden Verbindungen, wahrscheinlich Trimeren, bestand. Ein großer Prozentsatz dieser schweren Nebenprodukte wurde durch das Erhitzen der Mischung während der fraktionierten Destillation gebildet.

Die Destillationsresultate zeigen, daß das gesamte oxygenierte Produkt der für ein Einsatzmaterial mit 45 % Olefingehalt unter Annahme vollständiger Umsetzung berechneten Ausbeute entspricht. Der Gehalt an isoliertem Aldehyd ist geringer, er entspricht einer effektiven Ausnutzung von etwa 36 % des gesamten Einsatzmaterials.

Kapillar-GC des Destillatprodukts zeigte, daß die beiden überwiegenden Aldehydprodukte aus der Hydroformylierung von 1-Decen abgeleitet sind:



Diese beiden Hauptprodukte, n-Undecanal und 2-Methyldecanal, stellen 49 % der Aldehyde. Ihr Verhältnis ist 2,23. Weitere unbedeutendere Aldehyde wurden auch durch GC/MS identifiziert.

Basierend auf die obigen detaillierten Analysen wurde berechnet, daß die gesamten oxygenierten Produkte 0,65 Verzweigungen pro Molekül enthalten.

Die C₁₁-Aldehydprodukte wurden zu den entsprechenden C₁₁-Alkoholen reduziert, die in semilineare Diundecylphthalate überführt wurden. Die letzteren wurden als Weichmacher bewertet.

Beispiele 21 bis 23

Hydroformylierung von bei atmosphärischem Druck und im Vakuum destillierten C₁₀-Naphthafraktionen mit Kobalt

Eine Reihe von drei Hydroformylierungsexperimenten wurde mit drei unterschiedlichen Naphthafraktionen in einer in den vorherigen zwei Beispielen beschriebenen Weise durchgeführt, um den Effekt der Bedingungen der fraktionierten Destillation des Naphthaeinsatzmaterials auf die Reaktivität zu bestimmen. Informationen über die Einsatzmaterialien und Hydroformylierungsergebnisse sind in Tabelle XIX zusammengefaßt.

Tabelle XIX

Hydroformulierung von C_{10} -Fraktion aus Fluidkokenaphtha in Gegenwart von 0,2 Kobaltkatalysator erzeugt aus $CO_2(CO)_2$ bei 130°C (266°F) mit 1:1 H_2/CO bei 3 000 psi

| Bei- spiel Nr. | Einsatz- mate- rialreak- tant Kohlen- stoffzahl | Einsatzmaterialkomponenten % gemäß Kapillar GC | | | Katalysa- torkonzen- tration, | Reak- tionszeit Min. | Gesamtgemischung in %, gemäß GC mit gepackter Säule | | | | | Zwei Hauptpro- dukte gemäß Kapillar-GC | | |
|----------------------|---|---|---------|--------|--|----------------------------|--|-------------------------|----------|---------------------|------------------------|--|----------|--|
| | | 1-n-Decen | n-Decan | höhere | | | Co, % | nicht umge- setzt | Aldehyde | Dimere ^c | n/- Ver- hältnis | n-% | n+i % | |
| | | | | | | | | | | | | | | |
| 21 | C ₁₀ -Naphtha, bei atmosphä- rischem Druck destil- liert | 10,9 | 13,7 | 55,5 | 0,1 +0,1 < | | | | | | | | | |

- a n-Undecanal und 2-Methyldodecanal, ausgedrückt als Prozent der gesamten C_{11} -Aldehyde
b hauptsächlich C_{11} -Aldehyde, geringe Mengen an höheren Aldehyden und Spuren von C_{11} -Aldehyden sind eingeschlossen.
c Die Menge an Trimeren wurde in dieser Reihe nicht bestimmt. Aufarbeitung der Mischungen zeigte weniger Dimere und Trimer.

Die erste als Einsatzmaterial verwendete Fraktion war ein bei atmosphärischem Druck zwischen 172 und 177°C (342 und 350°F) destillierter C₁₀-Schnitt. Gemäß Kapillar-GC enthielt er 10,9 % 1-n-Decen und 13,9 % n-Decan. Etwa 55,5 % der Komponenten dieses Schnittes besaßen längere Retentionszeiten als n-Decan. Diese Komponenten schließen Inden ein.

Die zweite Fraktion wurde bei reduziertem Druck bei 240 mm erhalten. Sie enthielt 17,0 % 1-n-Decen und 15,0 % n-Decan plus 42,7 % der höher siedenden Komponenten.

Die dritte Fraktion wurde aus einer bei atmosphärischem Druck destillierten C₁₀-Fraktion durch erneute Destillation im Vakuum bei 50 mm erzeugt. Diese im Vakuum destillierte Fraktion bestand hauptsächlich aus Verbindungen, die im Bereich von 1-n-Decen, n-Decan oder niedriger siedeten. Die n-Decen- und n-Decangehalte waren 19,5 % beziehungsweise 16,5 %. Nur 23,1 % dieser Fraktion hatten längere Retentionszeiten als n-Decan.

Die oben beschriebenen, etwas unterschiedlichen drei C₁₀-Fraktionen wurden in Gegenwart von 0,1 % und dann zusätzlichen 0,1 % Kobaltkatalysator, beide als CO₂(CO)₈ zugegeben, als Hydroformylierungseinsatzmaterialien verwendet. Jeder Versuch wurde unter Verwendung von 1/1 H₂/CO als Reaktantgas unter 204 bar (3000 psi) bei 130°C (266°F) durchgeführt. Es wurden in Intervallen Proben aus den Reaktionsmischungen gezogen und durch GC an gepackten und Kapillarsäulen analysiert. Die Resultate sind in Tabelle XIX zusammengefaßt.

Die GC-Daten der Zusammensetzung der drei C₁₀-Reaktionsmischungen (in Gegenwart von 0,1 % Kobalt in einer Reihe von Experimenten hydroformyliert, in Tabelle XIX) zeigten, daß keine signifikante Hydroformylierung in 360 Minuten stattfand. Es gab eine gewissen am Anfang auftretende Reaktion, wie durch einen geringen Druckverlust und unbedeutende Aldehydbildung während der ersten 10 Minuten angezeigt wurde. Dann hielt die Reaktion praktisch an. Es ist offensichtlich, daß das Kobaltcarbonyl durch die in dem C₁₀-Kokerdestillateinsatzmaterial vorhandenen Inhibitoren deaktiviert wurde.

Nach den erfolglosen Versuchen, die drei C₁₀-Fraktionen in Gegenwart von 0,1 % Kobalt umzusetzen, wurden zusätzliche 0,1 %

Kobalt zu den Reaktionsmischungen gegeben. Dies führte in allen drei Fällen zu effektiver Hydroformylierung (in den b-Reihen der Experimente). Die Hydroformylierungsgeschwindigkeiten waren aber etwas von dem speziellen C₁₀-Einsatzmaterial abhängig, wie nachfolgend beschrieben wird.

Das bei atmosphärischem Druck destillierte C₁₀-Naphtha war das am wenigsten reaktive. Selbst nach Zugabe des weiteren Kobalts war die Reaktion langsam zu starten und träge, wie durch die geringen Mengen an in einer Stunde gebildeten Produkten gezeigt wird. Die im Vakuum destillierte Naphthafraktion war signifikant reaktiver. Als die zusätzliche Menge an Kobalt zugesetzt wurde, wurden innerhalb von einer Stunde größere Mengen an Aldehydprodukten (29 %) gebildet. Die Umsetzung war im wesentlichen in 3 Stunden vollständig. Der atmosphärische C₁₀-Naphthaschnitt, der im Vakuum erneut destilliert worden war, war etwas reaktiver. Das im Vakuum destillierte Naphtha war allerdings aktiver als das im Vakuum erneut destillierte atmosphärische Naphtha. Dies scheint zu zeigen, daß die während der atmosphärischen Destillation gebildeten Inhibitoren während der erneuten Destillation im Vakuum nicht entfernt werden.

Die Werte aus der Tabelle zeigen auch, daß es in allen Fällen eine sehr geringe Bildung von Dimer-Nebenprodukten gab. Die Menge der während dieser Reaktionen gebildeten Dimere betrug weniger als 3 % der Haupt-Aldehydprodukte. Obwohl die Mengen an gebildeten Trimeren in diesen Experimentreihen nicht bestimmt wurden, wird es als Regel angesehen, daß beträchtlich weniger Trimer als Dimer gebildet wird.

Analysen durch Kapillar-GC zeigen, daß wie erwartet die beiden Hauptprodukte dieser Hydroformylierungen n-Undecanal und 2-Methyldecanal waren, abgeleitet aus 1-n-Decen. Wie in Tabelle XIX gezeigt wird, lag das n/i-Verhältnis dieser beiden Hauptprodukte in der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung im Bereich von 2,9 bis 3,7. Es waren natürlich weitere unbedeutende verzweigte Aldehyde vorhanden. Sie stammten aus innenständigen und verzweigten Olefinen. Die Menge des vollständig linearen Aldehyds n-Decanal in den am Ende vorhandenen Reaktionsmischungen lag im Bereich von 31,1 bis 38,3 %. Diese Variation gibt ein-

deutig die unterschiedlichen Prozentsätze des in diesen Einsatzmaterialien vorhandenen 1-n-Decens wieder. In ähnlicher Weise änderten sich als Folge der variierenden Einsatzmaterialzusammensetzung die kombinierten Mengen an n-Undecanal und 2-Methyldecanal ($n+1$) von 41,7 % auf 51,1 %. Der Rest des Produkts bestand größtenteils aus anderen einfach verzweigten 2-Alkyl-substituierten C_{11} -Aldehyden, wie 2-Ethylnonanal, 2-Propyloctanal und 2-Butylheptanal. Diese einfach verzweigten Aldehyde stammten offensichtlich aus den isomeren linearen innenständigen Decenen.

Im allgemeinen zeigen Vergleiche der Proben, die in unterschiedlichen Intervallen aus den Reaktionsmischungen genommen wurden, daß wie erwartet die 1-n-Decenkomponente als erstes reagierte. Demzufolge bestanden die Produkte der teilweise umgesetzten Einsatzmaterialien hauptsächlich aus n-Undecanal und 2-Methyldecanal. Als die Reaktion voranschritt und die innenständigen und verzweigten olefinischen Komponenten auch umgewandelt wurden, wurden verschiedene verzweigte Aldehyde gebildet und die relativen Mengen der beiden aus 1-n-Decen gebildeten Hauptprodukte nahm ab.

Nur minimale Mengen der Aldehyd-Hydroformylierungsprodukte wurden durch Wasserstoff zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Das einzige identifizierbare Alkohol-Nebenprodukt war n-Undecanol. Seine Menge betrug weniger als 1 % der C_{11} -Aldehydprodukte.

Die drei am Ende vorhandenen Reaktionsmischungen waren wie üblich braun. Etwas von der braunen Farbe der Mischung, die von dem atmosphärisch destillierten Einsatzmaterial stammte, blieb nach Entfernung des Kobalts durch die übliche wäßrige Essigsäure/Luftbehandlung. Die braune Farbe der von den im Vakuum destillierten Einsatzmaterialien stammenden Mischungen änderte sich allerdings nach Entfernung des Kobalts in dunkelgelb.

Die kobaltfreien Reaktionsmischungen wurden unter Verwendung einer 2-foot-gepackten Kolonne im Vakuum bei Drücken im Bereich von 0,1 bis 0,2 mm fraktioniert destilliert. Die nicht umgesetzten Einsatzmaterialkomponenten wurden als farblose Flüssigkeiten mit Gelbstich bei Raumtemperatur (20 bis 30°C) unter Verwendung eines mit Trockeneis gekühlten Auffanggefäßes destilliert. Die

Aldehydprodukte wurden als hellgelbe Flüssigkeiten zwischen 47 und 57°C bei 0,1 mm Druck erhalten.

Aufgrund der relativ niedrigen Destillations- und Heizbadtemperaturen (100 bis 135°C Bad) fand relativ wenig Aldehyddimerisierung und -trimerisierung während der Destillation statt. Beispielsweise wurden in dem Experiment unter Verwendung von im Vakuum erneut destilliertem Einsatzmaterial 1 700 g der rohen Reaktionsmischung destilliert, um 570 g Produkt und 51 g Destillationsrückstand zu erhalten. Die GC-Analyse zeigte, daß dieser Rückstand 31 % Produkt, 43 % Dimer und 26 % Trimer enthielt. Daher war das kombinierte Dimer- und Trimerprodukt 35,2 g, d. h. etwa 6 % des Hauptprodukts.

Die Aldehydestillatprodukte der drei Versuche wurden kombiniert. Das kombinierte Produkt enthielt 37,1 % n-Undecanal, 10,4 % 2-Methyldecanal, etwa 8,6 % weitere 2-Alkylsubstituierte einfach verzweigte Aldehyde und etwa 28,7 % Aldehyde mit längeren Retentionszeiten als n-Decanal. Die letzteren Verbindungen schließen doppelt verzweigte und möglicherweise C₁₂-Aldehyde ein. Die Menge an n-Undecanol ist minimal, etwa 0,2 %.

Hydroformylierung von C₉- bis C₁₅-leichten Fluidkoker-Gasölfraktionen mit Kobalt (Beispiele 24 bis 40)

Das zuvor beschriebene leichte C₉- bis C₁₅-Kokergasöl und dessen Destillatfraktionen wurde ohne Vorbehandlung in Gegenwart von Kobalt bei hohem Druck hydroformyliert.

Die Hydroformylierung des nicht fraktionierten leichten C₉- bis C₁₆-Gasöls wurde mit Kobalt in Gegenwart und in Abwesenheit von zugesetztem Phosphinligand untersucht. Danach wurde die Hydroformylierung von engen Destillatfraktionen einer einzelnen Kohlenstoffzahl von C₁₁ bis C₁₅ in Gegenwart von Kobalt bei 204 bar (3 000 psi) untersucht. Im allgemeinen wurde gefunden, daß die Gasölfraktionen reaktiver als die Naphthafraktionen waren, insbesondere wenn sie im Vakuum destilliert worden waren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren im Bereich von 110°C bis 170°C der Temperatur direkt verwandt. Das n/i-Verhältnis der Aldehydprodukte war in umgekehrter Relation zu der Reaktionstemperatur. Die isomeren Aldehydprodukte wurden aus den Reaktionsmischungen

durch fraktionierte Destillation im Vakuum isoliert. Die beiden überwiegenden Typen von Produkten waren n-Aldehyde und die entsprechenden 2-Methylaldehyde. Die Aldehydprodukte wurden in Gegenwart eines schwefelbeständigen Co/Mo-Katalysators zu den entsprechenden Alkoholen reduziert.

Beispiel 24

Hydroformylierung von leichtem C₉- bis C₁₅-Fluidkoker-Gasöl mit Kobalt bei 150°C und 306 bar (4500 psi)

Das zuvor beschriebene leichte C₉- bis C₁₅-Gasöl wurde ohne Lösungsmittel mit einer 1:1-Mischung aus H₂/CO hydroformyliert. Eine Toluollösung von Co₂(CO)₈ wurde bei einer Temperatur von 120°C und 204 bar (3000 psi) Druck in die Reaktionsmischung eingebracht, um eine Kobaltkonzentration von 0,4 % zu liefern. Wenn keine Reaktion auftrat, wurden die Bedingungen auf 150°C und 306 bar (4500 psi) geändert. Nach einer Anlaufzeit von 30 Minuten fand eine rasche Hydroformylierungsreaktion statt. Dies stimmt mit der Hypothese überein, daß es Gleichgewichte zwischen den verschiedenen schwefelsubstituierten Kobaltcarbonylkomplexen gibt. In Abhängigkeit von den Typen und Mengen der in dem Einsatzmaterial vorhandenen Schwefelverbindungen sind ausreichend hohe Konzentrationen von CO erforderlich, um die Bildung von inaktiven carbonylfreien Komplexen zu vermeiden.

Nach einer Gesamtreaktionszeit von 3 Stunden wurde die Umsetzung abgebrochen. Das Kapillar-GC der resultierenden Mischungen ist in Figur 17 gezeigt. Es ist aus der Figur offensichtlich, daß die hervortretenden 1-n-Olefinpeaks des Gasöleinsatzmaterials nach der Hydroformylierung fehlen. Die 1-n-Olefine wurden hauptsächlich in n-Aldehyde umgewandelt, die als hervortretende Peaks in dem Bereich des GC'S mit langen Retentionszeiten auftauchen. Die relativen Intensitäten der C₁₁- bis C₁₆-Aldehydpeaks sind etwa die gleichen wie die der C₁₀- bis C₁₅-Stammolefine. Die 1-n-Olefine des Einsatzmaterials scheinen ungeachtet ihrer Kohlenstoffzahl von ähnlicher Reaktivität zu sein. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten der verzweigten höheren Olefine, deren Reaktivität mit zunehmender Kohlenstoffzahl rasch abnimmt.

Beispiele 25 bis 27

Hydroformylierung von bei atmosphärischem Druck und im Vakuum destillierten C_{11} -Naphtha und Gasölfractionen mit Kobalt

Eine Reihe von drei Hydroformylierungsexperimenten wurde mit einer C_{11} -Fraktion aus Naphtha und den kombinierten leichten C_{11} -Gasölfractionen eines Fluidkokerdestillats in der in den Beispielen 41 bis 45 beschriebenen Weise durchgeführt. Die Experimente wurden entworfen, um den Effekt der Bedingungen der Destillation des Gasöleinsatzmaterials auf die Reaktivität zu bestimmen. Informationen über die verwendeten Einsatzmaterialien und die erhaltenen Hydroformylierungsergebnisse sind in Tabelle XX zusammengefaßt. Einige der Details sind nachfolgend beschrieben.

Eine C_{11} -Naphthafraktion mit engem Schnitt, die bei 238 mm Druck zwischen 63 und 71°C (146 bis 150°F) siedet, wurde in Beispiel 49 verwendet. In Beispiel 50 wurden die zuvor beschriebenen C_{11} -Fraktionen von leichtem Fluidkoker-Gasöl verwendet. Diese Fraktionen wurden zwischen 185 und 196°C (365 bis 385°F) bei atmosphärischem Druck erhalten. Ein Teil der selben C_{11} -Fraktion des leichten Koker-Gasöls wurde ohne Fraktionierung bei 50 mm Druck erneut destilliert. Diese erneute Destillation der orangen C_{11} -Fraktionen ergab ein gelbes Destillat, das als Hydroformylierungseinsatzmaterial in Beispiel 51 verwendet wurde.

Jede der obigen C_{11} -Einsatzmaterialien wurde in Gegenwart von 0,1 % Co, zugegeben als $Co_2(CO)_8$, hydroformyliert. Jeder Versuch wurde unter Verwendung von 1/1 H_2/CO unter 204 bar (3000 psi) Druck bei 130°C (266°F) durchgeführt. Es wurden in Intervallen Proben der Reaktionsmischungen gezogen und durch GC mit gepackten und Kapillarsäulen analysiert.

Die GC-Daten der Zusammensetzung der Reaktionsmischungen aus Tabelle XIX zeigen, daß alle C_{11} -Fraktionen unter den obigen Bedingungen hydroformyliert werden konnten, wenn auch mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Die im Vakuum destillierte Naphthafraktion war reaktiver als die bei atmosphärischem Druck destillierte Gasölfraction (Beispiele 49 und 50, laufende Nummern 1 und 2). Das im Vakuum erneut destillierte Gasöl war die reaktivste C_{11} -Fraktion von allen.

Es ist aus den beobachteten Vergleichsreaktivitäten klar, daß die Destillation im Vakuum anstatt bei atmosphärischem Druck zu erhöhter Reaktivität führte. Obwohl die vorliegende Erfindung von der Erklärung dieses Befunds unabhängig ist, nehmen wir an, daß die atmosphärische Destillation bei hoher Temperatur zur thermischen Zersetzung von einigen der Thiolverbindungen zu H_2S plus Olefin führt. Etwas von dem gebildeten H_2S kann sich in dem atmosphärischen Destillat lösen und das Hydroformylierungsverfahren hemmen.

Tabelle XX
Hydroformylierung von olefinischen C_{11} -Fraktionen von Naphtha und leichtem Gasöl aus einem Fluidkoker
in Gegenwart von 0,1 % von $Co_2(CO)_8$ abgetriebenem Kobaltkatalysator bei 130°C (266°F) mit 1/1 H_2/CO bei 204 bar (3000 psi)

| Beispiel Nr. | Reaktantkohlenstoffzahl | Reaktionszeit, Minuten | Gesamtumsetzung, % ^a | | | Zwei Hauptprodukte ^b | | | 2-Alkohole ^d n + i |
|--------------|---|------------------------|---------------------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------|------|----------|----------------------------------|
| | | | nicht umgesetzt | Aldehyde ^c | Dimere (Trimere) ^f | n/i-Verhältnis | n° % | n + i° % | |
| 25 | C ₁₁ -Naphtha, im Vakuum destilliert | 60 | 88,5 | 11,3 | 0,2 | 3,3 | 54,3 | 71,1 | <0,1 |
| | | 120 | 73,1 | 26,3 | 0,6 | 3,2 | 39,9 | 52,2 | 0,2 |
| | | 180 | 68,5 | 30,7 | 0,8 | 3,1 | 39,3 | 51,9 | 0,3 |
| 26 | C ₁₁ -Gasöl, bei atmosphärischem Druck destilliert | 60 | 91,9 | 8,0 | 0,1 | 3,3 | 60,0 | 66,7 | <0,1 |
| | | 120 | 80,7 | 18,4 | 0,9 | 2,9 | 45,6 | 61,3 | 0,1 |
| | | 180 | 72,1 | 27,0 | 0,9 | 2,9 | 44,8 | 60,3 | 0,1 |
| 27 | C ₁₁ -Gasöl, im Vakuum erneut destilliert | 360 | 66,5 | 32,5 | 1,0 | 2,7 | 38,8 | 53,3 | 0,2 |
| | | 60 | 77,1 | 22,7 | 0,2 | 2,9 | 42,8 | 57,5 | 0,1 |
| | | 120 | 70,6 | 28,9 | 0,5 | 2,9 | 39,4 | 53,2 | 0,2 |
| | | 180 | 66,8 | 32,5 | 0,7 | 2,9 | 37,7 | 48,2 | 0,3 |

Die Zusammensetzung der gesamten Reaktionsmischung durch Gaschromatographie mit massenbedingter Selektivität

Die Zusammensetzung der gesamten Reaktionsmischung durch Gaschromatographie mit gepackter Säule.
^b n-Dodecanol und 2-Methylundecanol bestimmt durch Kapilargaschromatographie
^c Ausgedrückt als Prozent der gesamten oxygenierten C_{12} -Produkte
^d n-Dodecanol und 2-Methylundecanol bestimmt durch Kapilargaschromatographie.
^e vorwiegend C_{12} -Aldehyde, geringe Mengen an höheren Aldehyden und Spuren von Alkoholen sind eingeschlossen.
^f die meisten Dimere sind aufgezichnet, die geringen Mengen an gebildeten Trimeren wurden üblicherweise nicht registriert.

Die Analysen der gesamten Reaktionsmischung durch GC mit gepackter Säule zeigt, daß sich gleichzeitig mit dem Absinken des Prozentsatzes der C_{11} -Einsatzmaterialien hauptsächlich C_{12} -Aldehyde bildeten. Es gibt wenig Bildung von Aldehyd-Dimer und -Trimer, nur etwa 3 % der Haupt-Aldehydprodukte.

Analysen durch Kapillar-GC zeigen, daß die beiden Hauptprodukte n-Dodecanal und 2-Methylundecanal aus der 1-n-Undecenkomponente der Einsatzmaterialien stammen. Wie in der Tabelle gezeigt ist, liegt das Verhältnis dieser beiden Produkte in den am Ende vorhandenen Reaktionsmischungen im Bereich von 2,7 bis 3,1. Es sind natürlich weitere verzweigte Aldehyde vorhanden. Diese stammen aus innenständigen und verzweigten Olefinen. So liegt die Menge des vollständig linearen Aldehyds 1-n-Dodecanal im Bereich von 37,7 bis 39,4 % der gesamten oxygenierten C_{12} -Produkte. 1-n-Dodecanal und 2-Methylundecanal repräsentieren zusammen 48,2 bis 51,9 %. Der Rest des Produkts enthält größere Mengen an weiteren einfach verzweigten 2-Alkyl-substituierten C_{12} -Aldehyden wie 2-Ethyldecanal, 2-Propylnonanal, 2-Butyloctanal und 2-Pentylheptanal. Diese einfach verzweigten Aldehyde stammten offensichtlich aus isomeren linearen innenständigen Undecenen. Nur minimale Mengen der Aldehyd-Hydroformylierungsprodukte wurden durch Wasserstoff unter Bildung der entsprechenden Alkohole reduziert. Die einzigen identifizierbaren Alkohol-Nebenprodukte waren n-Dodecanol und 2-Methylundecanol. Ihre kombinierte Konzentration betrug nur 1 bis 3 % der gesamten Aldehyde.

Die drei in den oben beschriebenen drei Beispielen von C_{11} -Kokerdestillat-Hydroformylierungen erhaltenen Reaktionsmischungen wurden in ähnlicher Weise wie in Beispiel 20 beschrieben aufgearbeitet.

Es wurde bemerkt, daß die aus den im Vakuum destillierten C_{11} -Einsatzmaterialien stammenden Reaktionsmischungen von deutlich hellerer brauner Farbe waren als die von den bei atmosphärischem Druck destillierten Einsatzmaterialien. Die Entfernung von Kobalt durch die übliche wäßrige Essigsäure/Luftbehandlung verringerte die Farbe von allen Mischungen. Die Unterschiede zwischen den nun im allgemeinen heller gefärbten Mischungen

blieben allerdings bestehen. Alle der Mischungen waren klar und frei von jedem Niederschlag.

Die kobaltfreien Reaktionsmischungen wurden unter Verwendung einer 2 ft-gepackten Kolonne bei etwa 0,1 mm Druck destilliert. Die nicht umgesetzten Einsatzmaterialkomponenten wurden beinahe bei Umgebungstemperatur (20 bis 30°C) destilliert. Die Aldehydprodukte wurden zwischen 57 und 67°C erhalten. Beide Destillate waren hellgelbe, klare Flüssigkeiten. Aufgrund der relativ niedrigen Destillationstemperatur der Aldehydprodukte fanden während der Destillation relativ wenig Aldehyd-Dimerisierung und -Trimerisierung statt. Die Dimere im Rückstand waren nur etwa 2,5 % der gesamten gebildeten oxygenierten Produkte. Die Trimere waren weniger als 1 %, obwohl zu beachten ist, daß ihre genaue Bestimmung durch GC nicht möglich war.

Beispiele 28 bis 31

Hydroformylierung von C₁₂-Gasöl mit Kobalt im Temperaturbereich von 110°C bis 150°C

Eine Reihe von vier Hydroformylierungsexperimenten wurde mit einer zuvor beschriebenen, im Vakuum destillierten, kombinierten C₁₂-Fraktion aus Gasöl in einer in Beispiel 20 beschriebenen Weise durchgeführt, um den Effekt der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität zu bestimmen. Jeder Versuch wurde unter Verwendung von 1/1 H₂/CO bei 204 bar (3000 psi) durchgeführt. Die verwendeten Reaktionstemperaturen waren 110, 120, 130 und 150°C. Es wurden wie üblich in Intervallen Proben aus den Reaktionsmischungen gezogen und durch GC mit gepackten und Kapillarsäulen analysiert. Die Resultate sind in Tabelle XXI zusammengefaßt.

Die Resultate der Tabelle zeigen, daß die C₁₂-Fraktion reaktiver war als die durch die gleiche Fluidkokeranlage hergestellten niedriger siedenden Fraktionen. Es wurde gefunden, daß etwa 1,0 % Kobalt in den ersten drei Beispielen der vorliegenden Reihe effektiv war, während 0,2 bis 0,4 % Kobalt in den vorherigen Experimenten erforderlich war.

Als die Temperatur in den Beispielen 28, 29 und 30 von 100 auf 130°C erhöht wurde, stieg die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant an. Bei 150°C in Beispiel 31 wurden nur 0,05 % Kobalt verwendet. Hydroformylierungen fanden trotzdem statt, was eine erhöhte Aktivität anzeigte. Die Zusammensetzung der am Ende vorhandenen Reaktionsmischungen zeigte, daß bei den Hydroformylierungen bei 130 und 150°C etwa 1/3 des Einsatzmaterials in Aldehyde umgewandelt wurde.

Es wurde gefunden, daß die Selektivität der Hydroformylierung zur Erzeugung eines hohen n/i-Verhältnisses der beiden überwiegenden Aldehydprodukte mit steigender Temperatur abnahm. Es wurden auch mehr Aldehyd-Dimernebenprodukte und Alkohol-Hydrierungsprodukte bei 150°C gebildet als bei niedrigeren Temperaturen.

Zur selektiven Herstellung von Aldehyden mit guten Olefinumwandlungen sind Temperaturen in der Größenordnung von 130°C bevorzugt. Die Daten zeigen, daß im allgemeinen zuerst das 1-n-Dodecen unter Erzeugung eines hohen Verhältnisses von n-Tridecanal und 2-Methyldodecanal selektiv hydroformyliert wird. Danach werden die linearen innenständigen Olefinkomponenten in verschiedene 2-Alkyl-substituierte Aldehyde umgewandelt. Gleichzeitig findet auch eine Hydroformylierung der unbedeutenen verzweigten Olefine auf, um einige stärker verzweigte Aldehyde zu ergeben. Daher nimmt mit zunehmender Umwandlung die Linearität des Produkts ab. Beispielsweise sinkt bei 130°C in Beispiel 30 der Prozentsatz von Tri-n-decanal von 55,6 auf 44,1% ab, während der Prozentsatz des nicht umgewandelten Einsatzmaterials von 73 auf 66 % fällt.

Beispiel 29 zeigt zusätzlich eine bei niedriger Temperatur erfolgende Erzeugung der aktiven Katalysatorspezies aus einem Kobaltcarboxylat anstelle von Dikobaltoctacarbonyl. Bei diesem Beispiel führte die Verwendung von Kobaltnaphthenat bei 120°C zu ungefähr der gleichen Umwandlung wie die von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei 110°C in Beispiel 28.

Tabelle XXI

Hydroformylierung der olefinischen C_{12} -Fraktionen von leichtem Gasöl aus einem Fluidkoker in Gegenwart von Kobaltkatalysator mit 1/1 H_2/CO bei verschiedenen Temperaturen

| Bei- spiel Nr. | Reaktionsbedingungen | | | Gesamtmischung, % ^e | | | | Zwei Hauptprodukte ^b | | | | 2-Alkohole ^d | |
|----------------------|----------------------|-----|-----------------------------------|--------------------------------|------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------|-------|----------|-------------------------|-----------------------------|
| | Temperatur °C | °F | zugesezier Katalysator Komplex | Konzentration, % | Zeit, Minuten | nicht umge- setzt | Aldehyde ^e | Dimere ^f | n/i-Verhält- nis | n-° % | n + i° % | n + i° % | le ^d n + i° % |
| 28 | 110 | 230 | $Co_2(CO)_8$ | 0,1 | 60 | 91,2 | 8,7 | 0,1 | | | | | |
| | | | | | 180 | 73,2 | 26,6 | 0,1 | 3,7 | 58,1 | 73,7 | 0,1 | |
| | | | | | 360 | 70,1 | 29,4 | 0,5 | 3,3 | 48,0 | 62,8 | 0,3 | |
| | | | | | 60 | 93,4 | 6,5 | 0,1 | | | | | |
| 29 | 120 | 248 | $(RCo)_3Co^g$ | 0,1 | 60 | 77,1 | 22,8 | 0,1 | 3,6 | 57,4 | 73,2 | | |
| | | | | | 180 | 69,6 | 30,0 | 0,5 | 3,1 | 47,5 | 62,8 | 0,2 | |
| | | | | | 360 | 73,0 | 26,0 | 0,05 | 3,4 | 55,6 | 72,0 | 0,1 | |
| | | | | | 180 | 66,1 | 33,0 | 0,5 | 2,9 | 44,1 | 59,1 | 0,3 | |
| 30 | 130 | 266 | $Co_2(CO)_8$ | 0,1 | 60 | 95,3 | | | | | | | |
| | | | | | 180 | 75,6 | 23,8 | 0,5 | 2,9 | 52,3 | 70,1 | 0,1 | |
| | | | | | 360 | 65,9 | 32,9 | 1,0 | 2,3 | 35,7 | 50,9 | 0,9 | |
| | | | | | 60 | | | | | | | | |
| 31 | 150 | 302 | $Co_2(CO)_8$ | 0,05 | 60 | | | | | | | | |
| | | | | | 180 | | | | | | | | |
| | | | | | 360 | | | | | | | | |
| | | | | | 60 | | | | | | | | |

Die Zusammensetzung der gesamten Reaktionsmischungen gemäß Gaschromatographie mit gepackter Säule
 n-Tridecanol und 2-Methyldodecanol, bestimmt durch Kapillar-Gaschromatographie
 Ausgedrückt als Prozentsatz der gesamten oxygenierten C_{13} -Produkte
 n-Tridecanol und 2-Methyldodecanol, bestimmt durch Kapillar-Gaschromatographie
 Hauptächlich C_{13} -Aldehyde, geringe Mengen an höheren Aldehyden und Spuren von Alkoholen sind eingeschlossen
 Es sind hauptsächlich Dimere aufgezählt, die geringen Mengen an gebildeten Trimeren wurden üblicherweise nicht wahrgenommen
 Kobaltkatalysator wurde als Katalysatorverfälscher verwendet

Die vier Reaktionsmischungen aus diesen vier Beispielen wurden aufgearbeitet, um die Produkte in ähnlicher Weise wie in Beispiel 44 und 45 zu isolieren. Alle der Hydroformylierungsproduktmischungen waren klare dunkelbraune Flüssigkeiten, die frei von Niederschlägen waren. Sie wurden leicht durch Behandlung mit wäßriger Essigsäure plus Luft in der üblichen Weise von Kobalt befreit. Die kobaltfreien Mischungen waren hellbraun. Sie wurden getrennt aufgearbeitet.

Die fraktionierte Destillation der kobaltfreien Mischungen ergab fast farblose Destillatfraktionen aus nicht umgesetzten Komponenten und farblose bis hellgelbe C_{13} -Aldehydprodukte. Die Aldehyde wurden unter Verwendung einer 1 1/2 ft Kolonne mit einem Ölbad von 130 bis 160°C zwischen etwa 70 und 80°C unter etwa 0,1 mm Druck destilliert. Während der langsamen Destillation von etwa 8 Stunden fand die Bildung von signifikanten Mengen an zusätzlichem ungesättigten Aldehyd-Dimer statt. Dies war der überwiegende Faktor bei der Bestimmung der Ausbeuten an isolierten Produkten. Wenn Alkohole die gewünschten Produkte sind, ist die Hydrierung der von Kobalt befreiten Reaktionsmischung vor der fraktionierten Destillation bevorzugt.

Die Destillat-Aldehydprodukte der vier Beispiele wurden kombiniert, um ausreichende Mengen für die nachfolgende Hydrierung zu liefern. Gemäß Kapillar-GC enthielt das kombinierte Produkt 40 % n-Tridecanal, 14,4 % 2-Methyldodecanal und 17,6 % 2-Alkyl-substituierte Aldehyde plus geringe Mengen an Alkoholen in der Größenordnung von 2 %.

Die detaillierte Struktur der isomeren Aldehyde ist in Figur 18 illustriert, die den Aldehydbereich des Kapillar-Gaschromatogramms einer Reaktionsmischung zeigt. Basierend auf GC/MS-Untersuchungen zeigt die Figur, daß außer dem überwiegenden n-Tridecanal die 2-Methyl- und höheren 2-Alkyl-verzweigten isomeren Aldehyde in abnehmenden Mengen vorhanden sind. Massenspektroskopische Untersuchungen zeigten außerdem, daß 2-Methyldodecanal und 3-Methyldodecanal in vergleichbaren Mengen vorhanden sind.

Beispiel 32

Hydroformylierung-Acetalisierung von leichtem C_{12} -Gasöl
mit Methanol in Gegenwart von 0,1 % Kobalt im Bereich
von 120 bis 150°C

Eine C_{12} -Fluidkoker-Naphthafraktion mit einem Siedepunkt von 207 bis 217°C wurde in einer 1:3 molaren Mischung mit Methanol bei 204 bar (3000 psi) in Gegenwart von 0,1 % Kobalt, zugegeben als Toluollösung von $Co_2(CO)_8$, bei 130°C hydroformyliert. Die Reaktion startete sofort und kam mit einer schnelleren Geschwindigkeit voran als ohne das zugesetzte Methanol. Um die Umsetzung der verzweigten Olefinkomponenten zu vollenden, wurde die Temperatur trotzdem nach 2 Stunden auf 140°C und nach insgesamt 4 Stunden auf 150°C erhöht. Die Umsetzung wurde nach insgesamt 6 Stunden abgebrochen. Die GC-Analyse der Reaktionsmischung nach Stehen bei Raumtemperatur zeigte eine hoch selektive Bildung der Dimethylacetalderivate der C_{13} -Aldehydprodukte und vernachlässigbare Bildung von Dimeren.

Die Reaktionsmischung wurde mit wäßrigem Methanol verdünnt, um das Kobalt abzutrennen, und wurde dann im Vakuum destilliert. Das Dimethylacetal des Tridecanal-Hydroformylierungsprodukts wurde unter Verwendung einer 2 ft-gepackten Kolonne destilliert und als klare farblose Flüssigkeit zwischen 80 und 85°C bei 0,05 mm erhalten. Kapillar-GC/MS zeigte, daß die Isomerverteilung ähnlich der in Abwesenheit von Methanol beobachteten war.

Beispiele 33 bis 36

Hydroformylierung von C_{13} -Gasöl mit Kobalt
im Temperaturbereich von 130 bis 170°C

Eine Reihe von vier Hydroformylierungsexperimenten wurde mit einer zuvor beschriebenen, im Vakuum destillierten kombinierten C_{13} -Fraktion von Gasöl in einer in Beispiel 20 beschriebenen Weise durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie die in den vorherigen Beispielen. Die Experimente sollten den Effekt der erhöhten Reaktionstemperatur bis zu 170°C bestimmen. Die Resultate sind in Tabelle XXII zusammengefaßt.

Hydroformylierung von olefinischen C₁₃-Fraktionen von leichtem Gasöl aus einem Fluidkoker in Gegenwart von 0,1 % von Co₂(CO)₈ abgeleitetem Kobaltkatalysator mit 1/1 H₂/CO bei 204 bar (3000 psi)

Tabelle XXII

| Beispiel Nr. | Reaktionsbedingungen | | | Gesamtmischung, %, gemäß GC mit gepackter Säule | | | n % der Gesamtprodukte | Kapillar-GC | | |
|--------------|----------------------|-----|---------------|---|------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|---------------|----------|
| | Temperatur °C | °P | Zeit, Minuten | nicht umge- setzt | Aldehyde (Alkohole) | Dimere (Tri- mere) | | n/i-Verhältnis | 100n n+i % | Alkohole |
| 33 | 130 | 266 | 60 | 78,5 | 21,0 | 0,5 | 40,2 | 1,91 | 65,5 | 1,0 |
| | | | 180 | 68,5 | 31,2 | 0,5 | | 1,56 | 61,0 | 2,0 |
| 34 | 140 | 284 | 60 | 73,1 | 26,4 | 0,5 | 35,7 | 1,70 | 61,8 | 1,34 |
| | | | 180 | 65,4 | 33,7 | 0,9 | | 1,48 | 59,6 | 3,4 |
| 35 | 150 | 302 | 60 | 70,6 | 28,6 | 0,8 | 34,1 | 1,45 | 59,3 | 1,9 |
| | | | 180 | 65,3 | 33,3 | 1,4 | | 1,27 | 56,0 | 7,7 |
| 36 | 160 | 338 | 60 | 66,6 | 32,2 | 1,2 | 26,5 | 1,14 | 53,3 | 10,3 |
| | | | 180 | 63,3 | 33,7 | 3,0 | | 1,14 | 63,3 | 31,6 |

^b n-Tetradecanal in gesamten oxygenierten C₁₄-Produkten
n-Tetradecanal, 2-Methyltridecanal und die beiden entsprechenden Alkohole

Wie durch diese Daten gezeigt wird, waren Reaktionstemperaturen unter 150°C für die selektive Herstellung von Aldehyden vorteilhaft (Beispiele 33 und 34). Der Prozentsatz von Dimer- und Trimer-Nebenprodukten stieg mit der Temperatur. Bei 170°C wurden größere Mengen an Alkoholen gebildet (Beispiel 36).

Es wurde auch beobachtet, daß der Prozentsatz der n-Aldehydkomponente des gesamten Aldehydprodukts mit der Temperatur sank. Demzufolge zeigen die Daten, daß verringerte Reaktionstemperaturen zu erhöhter Linearität des Produkts und verringerter Bildung von Nebenprodukten führen. Es ist allerdings zu beachten, daß der steil abfallende Aldehydgehalt der 170°C-Reaktionsmischung größtenteils auf die Hydrierung zu n-Alkohol zurückzuführen ist. Bei 170°C ist die Aldehydbildung im wesentlichen in 60 Minuten beendet. Danach ist die vorherrschende Reaktion die Hydrierung der Aldehyde zu Alkoholen.

Alle der Hydroformylierungsproduktmischungen waren klare braune Flüssigkeiten, die frei von Niederschlägen waren. Sie wurden leicht in der üblichen Weise durch Behandlung mit wäßriger Essigsäure plus Luft von Kobalt befreit. Es fand etwas zusätzliche Dimerisierung des Aldehydprodukts während der Destillation bei 0,1 mm unter Verwendung von einer 2 ft gepackten Kolonne und einem Heizbad von etwa 135°C statt. Die Aldehyde destillierten bei 0,1 mm zwischen 75 und 85°C.

Es war während der Destillation der Reaktionsmischungen interessant zu beobachten, daß die Farbe sowohl der nicht umgesetzten Komponenten als auch der Aldehydprodukte von der Reaktionstemperatur abhängig waren. Die Mischung von der 130°C Reaktion ergab gelbe Destillate von sowohl nicht umgesetzten Gasölkomponenten als auch Aldehydprodukten. Die Mischungen der 140 und 150°C Reaktionen ergaben farblose Kohlenwasserstoffdestillate, aber gelbe Aldehydprodukte. Die 170°C Reaktionsmischung ergab farblose Destillate von sowohl Kohlenwasserstoff- als auch Aldehydfractionen.

Die obigen Beobachtungen zeigen, daß während der Hydroformylierung mit steigenden Reaktionstemperaturen die Hydrierung der Doppelbindung und wahrscheinlich Entschwefelung über Hydrierung

zunehmend signifikante Nebenreaktionen werden. Es wird allerdings angenommen, daß diese Hydrierungen besser während der nachfolgenden Hydrierung der Reaktionsmischung durchgeführt werden, die das üblicherweise erwünschte höhere Alkoholprodukt liefert.

Die destillierten Alkoholprodukte enthalten alle Tetradecanal und 2-Methyltridecanal als überwiegende Komponenten. Wie in den vorherigen Beispielen gefunden wurde, bilden weitere 2-Alkyl-substituierte C_{14} -Aldehyde, wenn sie kombiniert sind, die dritte Gruppe der Produktkomponenten. Es wurde durch GC/MS-Untersuchungen gezeigt, daß die 2-Alkylsubstituenten dieser Aldehyde im Bereich von C_2 - bis C_6 -n-Alkyl lagen.

Beispiele 37 bis 39

Hydroformylierung von C_{14} -Gasöl mit Kobalt im Temperaturbereich von 110 bis 130°C

Eine Reihe von drei Hydroformylierungsexperimenten wurde mit einer zuvor beschriebenen, im Vakuum destillierten, kombinierten C_{14} -Fraktion von Gasöl in einer wie in Beispiel 20 beschriebenen Weise durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie in den Beispielen 28 bis 30, allerdings wurde die Menge an verwendetem Kobaltkatalysator von 0,1 auf 0,3 % erhöht. Die Resultate sind in Tabelle XXIII gezeigt.

Die Daten zeigen, daß bei 110°C, der niedrigen Temperatur aus Beispiel 61, die Reaktionsgeschwindigkeit am niedrigsten, aber die Linearität des Produkts am größten war. Umgekehrt war bei 130°C, d. h. der hohen Temperatur aus Beispiel 49, die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten, aber die Linearität des Produkts am geringsten. Da die Reaktionstemperaturen in allen drei Beispielen relativ niedrig waren, gab es keine signifikante Bildung von Aldehyd-Dimeren und -Trimeren. Die Menge an Alkohol-Hydrierungsnebenprodukten blieb ebenfalls niedrig, um 3 % von den Aldehyden.

Die Linearität des Produkts wird am besten durch den Prozentsatz der n-Aldehyde (und n-Alkohole) in den gesamten oxygenierten Produkten gezeigt. Am Ende der Hydroformylierung betrug

dieser Wert 45,2 % bei 110°C, 42,2 % bei 120°C und 40,8 % bei 130°C. Der Prozentsatz der von 1-n-Olefin abgeleiteten n-Aldehyde war umgekehrt abhängig von der Hydroformylierung der weniger reaktiven innenständigen und verzweigten Olefine, die verzweigte Aldehyde liefern. Daher war der Prozentsatz der n-Aldehyde umgekehrt proportional zu der gesamten Olefinumwandlung.

Das n/i-Verhältnis der beiden Haupt-Aldehydprodukte, n-Pentadecanal zu 2-Methyltetradecanal, war unabhängiger von der Olefinumwandlung, da beide dieser Produkte von der reaktiven 1-n-Olefinkomponente, 1-n-Tetradecen, abgeleitet werden können (2-Methyl-decanal kann auch von 2-Tetradecen stammen). Dieses n/i-Verhältnis war größtenteils abhängig von der Temperatur. Es war zu ihr umgekehrt proportional, wie durch die Daten der Tabelle gezeigt wird.

Die Daten aus diesen und den vorherigen Beispielen legen nahe, daß eine bevorzugte Methode der Hydroformylierung bei variablen Temperaturen durchgeführt wird, wobei die 1-n-Olefin-komponente im wesentlichen bei 130°C oder darunter umgewandelt wird und die anderen Olefine hauptsächlich bei Temperaturen über 130°C bis zu 170°C umgesetzt werden. Ein solcher Betrieb bei variabler Temperatur kann in Reaktorsystemen durchgeführt werden, die Reaktoren umfassen, die bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden.

Alle der Hydroformylierungsproduktmischungen wurden in der üblichen Weise durch Behandlung mit wäßriger Essigsäure plus Luft von Kobalt befreit und dann im Vakuum fraktioniert destilliert. Das C₁₅-Aldehydprodukt wurde als klares gelbes flüssiges Destillat, das bei 0,1 mm zwischen 95 und 111°C siedete, erhalten. Unter Verwendung eines Bades mit relativ niedriger Temperatur von 120 bis 140°C wurde relativ wenig, etwa 5 % des Aldehyds während der Destillation in Dimere und Trimere umgewandelt.

Hydroformylierung von olefinischen C_{14} -Fraktionen von leichtem Gasöl aus einem Fluidkoker in Gegenwart von 0,3 % aus $Co_2(CO)_8$ abgeleitem Kobaltkatalysator mit 1/1 H_2/CO bei 204 bar (3000 psi)

Tabelle XXIII

| Beispiel Nr. | Reaktionsbedingungen | | | Gesamtmischung, %, gemäß GC mit gepackter Säule | | Kapillar-GC | | | | |
|--------------|----------------------|---------------|----------------------|---|-----------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| | Temperatur °C | Zeit, Minuten | nicht umge- setzt | Aldehyde (Alkohole) | Dimere (Tri- mere) | Alle Produkte | | vier Schlüsselprodukte ^c | | |
| | | | | | | n % ^a | n + i ^b % ^b | n/i-Verhältnis | 100n % n + i | Alkohole ^c |
| 37 | 110 | 10 | 91,5 | 8,5 | 0 | | | 3,35 | | |
| | | 60 | 75,0 | 24,5 | 0,5 | 51,4 | 67,5 | 3,18 | 76,1 | ~ 2 |
| | | 180 | 68,5 | 29,0 | 2,5 | 45,2 | 61,1 | 2,84 | 74,0 | ~ 3 |
| 38 | 120 | 10 | 86,5 | 13,3 | 0,2 | | | 3,33 | | |
| | | 60 | 71,5 | 28,0 | 0,5 | 47,7 | 63,5 | 3,02 | 75,1 | ~ 2 |
| | | 180 | 67,2 | 29,8 | 3,0 | 42,2 | 57,7 | 2,72 | 73,1 | ~ 3 |
| 39 | 130 | 10 | 76,3 | 23,0 | 0,7 | | | 3,02 | | |
| | | 60 | 67,1 | 32,0 | 0,9 | 42,3 | 58,1 | 2,67 | 72,8 | ~ 3 |
| | | 90 | 66,9 | 32,1 | 1,0 | 40,8 | 56,5 | 2,59 | 72,2 | ~ 3 |

- a Der Prozentsatz an n-Pentadecanal in den gesamten C_{15} -Aldehyden und -Alkoholen
b Der Prozentsatz von n-Pentadecanal und 2-Methyltetradecanal in den Gesamtprodukten
c n-Pentadecanal, 2-Methyltetradecanal und deren Alkohol-Hydratisierungsprodukte
d Das Verhältnis von n-Pentadecanal zu 2-Methyltetradecanal
e Die beiden Hauptalkohole als Prozent von den vier Schlüsselprodukten.

Die Analyse des destillierten C_{15} -Aldehydprodukts zeigte, daß es im wesentlichen frei von Kohlenwasserstoffverunreinigungen war. Kombinierte GC/MS-Untersuchungen zeigten die Anwesenheit von etwa 47 % n-Pentadecanal, 15,5 % 2-Methyltetradecanal und 16 % 2-(C_2 - bis C_6 -Alkyl)-substituierten Aldehyden. Ein abgegrenzter, zweifach verzweigter C_{16} -Aldehyd wurde auch in etwa 7,9 % Konzentration in der Mischung gefunden. Es waren auch geringe Mengen (0,5 %) n-Pentadecanol vorhanden.

Beispiel 40

Hydroformylierung einer C_{14} -Fraktion von leichtem Gasöl durch H_2/CO mit Kobalt unter 204 bar (3000 psi) Druck bei variablen Temperaturen und Hydrierung des C_{15} -Aldehydprodukts

Das olefinische C_{14} -Einsatzmaterial für die vorliegende Hydroformylierung wurde aus einem leichten Fluidkoker-Gasöl durch eine doppelte Destillation von 15/10 Typ abgetrennt. Es wurde entweder in Gegenwart von 0,2 oder von 0,1 % Kobalt hydroformyliert. Als Katalysatorvorläufer wurde $Co_2(CO)_8$ verwendet. Es wurde bei 120°C als ungefähr 6 % Lösung in isomeren Xylolen eingebracht. Die Temperatur wurde während des Verlaufs der Reaktion von 120°C auf 150°C erhöht, um die verschiedenen Typen von Olefinen bei deren minimalen Reaktionstemperaturen umzuwandeln.

Die Resultate von beiden Hydroformylierungsexperimenten unter Verwendung von 0,2 beziehungsweise 0,1 % Kobalt sind in Tabelle XXIV gezeigt. Bei beiden Katalysatorkonzentrationen wurde eine gute Olefinumwandlung erreicht. Der maximale Aldehydgehalt der Reaktionsmischungen betrug etwa 30 %. Allerdings schienen die n-Aldehyd-Selektivitäten mit 0,1 % Co etwas höher zu sein.

Die Abnahme des Druckverlustes mit der Reaktionszeit und die Zusammensetzung der Reaktionsmischung gemäß GC mit gepackter Säule zeigten, daß die Umsetzung im wesentlichen in 4 Stunden vollständig war. Wie erwartet war die Umsetzung bei der höheren Katalysatorkonzentration schneller. Die am Ende vorhandenen Reaktionsmischungen enthielten jedoch lediglich minimale Mengen an Nebenprodukten, im Bereich von 2 bis 3 % an Dimeren.

Tabelle XXIV
Hydroformylierung von olefinischen C₁₄-Fraktionen aus Billings-Fluidkernaphtha in Gegenwart von
aus Co₂(CO)₈ abgetriebenem Kobaltkatalysator bei von 120 auf 150°C ansteigenden Temperaturen bei 204 bar (3000 psi)

| | | Zusammensetzung der Oxo-Produkte gemäß Kapillar-GC | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|----------------------|--|--|----------|-----------------------|--------|-------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|----------------------------|-------------------|---|---|
| Katalysator- konzentration, Co % | Reaktionsbedingungen | | Komponenten der Gesamtmischung gemäß GC an gepackter Säule, % | | | | | Verteilung der von n-Tetradecen abgetriebenen Isomeren C ₁₅ -Aldehyde | | | | | | Linearität der Aldehyde | | Alkohol- gehalt in Oxo- Produkten % | Ver- hältnis von n- Alkohol zu n-Formal- dehyd |
| | Temperatur, °C | Zeit, Min | nicht umge- setzt | Aldehyde | Alkohole ^a | Dimere | Normal (n-) | Kohlenstoffzahl der 2-n-Alkylgruppe | | | | | | n/f ^d | n/Me ^e | | |
| | | | | | | | | 1 ^c | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | | | |
| 0,2 | 120 | 10 | 95,1 | 3,9 | | | | | | | | | | | | | |
| | | 30 | 85,7 | 13,8 | | 0,5 | 48,9 | 15,0 | 5,5 | 2,2 | 1,3 | | | 0,98 | 3,25 | | |
| | | 60 | 77,1 | 21,5 | | 1,4 | 48,8 | 15,4 | 5,5 | 2,6 | 1,6 | 1,5 | | 0,95 | 3,16 | 8,7 | |
| | 130 | 120 | 69,9 | 26,3 | 0,1 | 1,7 | 40,0 | 13,7 | 5,7 | 3,4 | 2,2 | 1,8 | 1,7 | 9,67 | 2,92 | 14,8 | 3,0 |
| | 140 | 180 | 66,0 | 29,7 | 2,0 | 2,3 | 35,6 | 12,5 | | | | | | 0,55 | 2,86 | 13,2 | 2,8 |
| | 150 | 240 | 64,4 | 29,3 | 3,8 | 2,5 | 33,1 | 12,0 | | 3,7 | 2,5 | 2,2 | 2,0 | 0,49 | 2,75 | 14,5 | 2,4 |
| 0,1 | 120 | 10 | 98,0 | 2,0 | | | | | | | | | | | | | |
| | | 30 | 96,0 | 4,0 | | | 58,0 | 16,6 | 5,7 | | | | | 1,27 | 3,37 | | |
| | | 60 | 90,0 | 10,0 | | | 55,5 | 16,4 | 6,1 | 2,1 | 1,6 | 1,5 | | 1,24 | 3,38 | 6,1 | |
| | 130 | 120 | 75,6 | 23,0 | 0,1 | 1,3 | 42,3 | 14,2 | 5,5 | 3,2 | 2,0 | 1,6 | 1,5 | 0,73 | 2,99 | 14,6 | 2,2 |
| | 140 | 180 | 69,2 | 28,8 | 0,2 | 1,8 | 38,3 | 13,7 | 5,5 | 3,8 | 2,2 | 1,8 | 1,8 | 0,62 | 2,80 | 16,0 | 2,4 |
| | 150 | 240 | 66,0 | 29,5 | 2,2 | 2,3 | 36,5 | 13,5 | 5,8 | 3,8 | 2,4 | 2,1 | 2,0 | 0,57 | 2,71 | 16,9 | 3,5 |

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers; ^d nach Entfernung des Wassers; ^e nach Entfernung des Wassers

^a nach Entfernung des Wassers; ^b nach Entfernung des Wassers; ^c nach Entfernung des Wassers;

- a schließt nur solche Alkohole und Formaldehydrate ein, die abgetrennt werden konnten
b schließt alle der mit GC analysierbaren hochsiedenden Nebenprodukte ein
c 2-Methyltetradecanal
d Die Isomeren C₁₅-Aldehyde schließen alle verzweigten Verbindungen ein
e Das Experiment wurde bei variablen Temperaturen bis zu 150°C in der gleichen Weise wie oben durchgeführt.

Kapillar-GC zeigte, daß n-Pentadecanal das vorherrschende gebildete C₁₅-Aldehydisomer war. Es stammte natürlich größtenteils aus der Haupt- und reaktivsten Olefinkomponente des Einsatzmaterials, 1-n-Tetradecen. So waren seine Prozentsätze, 56,0 bis 48,9 %, während der frühen Stadien der Reaktion besonders hoch. Nach Vollendung der Umsetzung war die n-Pentanalkkonzentration 33,3 bis 36,1 % der isomeren Pentadecanale.

Die einfach verzweigten Pentadecanale waren die größte Gruppe von verzweigten Isomeren und entstammten diesen. Der Prozentsatz des häufigsten verzweigten C₁₅-Aldehydisomers, 2-Methyltetradecanal, lag im Bereich von 12,0 bis 13,5. Das zweithäufigste Isomer, 2-Ethyltridecanal, war in Konzentrationen im Bereich von 5,7 bis 5,8 % vorhanden. Die anderen von n-Tetradecen abgeleiteten, einfach verzweigten C₁₅-Aldehyde waren ebenfalls in Konzentrationen im Bereich von 1,8 bis 3,8 % vorhanden. Wie erwartet hatten diese unbedeutenderen Aldehydisomere n-Propyl-, n-Butyl-, n-Pentyl- und n-Hexylverzweigungen in der 2-Stellung. Die häufigste dieser unbedeutenderen Verbindungen, 2-Propyltridecanal, war im Bereich von 2,1 bis 3,9 % vorhanden. Es ist zu beachten, daß bei niedrigen Einsatzmaterialumwandlungen die aufgezeichneten relativen Konzentrationen dieser unbedeutenden Isomere in der Tabelle aufgrund der Begrenzung der GC-Methode für die Bestimmung niedrig sind.

Die Selektivität der Hydroformylierung der 1-Tetradecenkomponente ist durch das Verhältnis von n-Pentadecanal zu 2-Methyltetradecanal (n/Me) charakterisiert. Dieses Verhältnis sinkt von einem oberen Wert von etwa 3,4 bis auf 2,7 mit zunehmender Reaktionstemperatur und Olefinumwandlung. Die gesamte C₁₅-Aldehydnearität wird durch das Verhältnis des n-Isomers zu der Summe aus all den iso-, d. h. verzweigten, Aldehyden beschrieben. Dieses Verhältnis fällt auch von 1,27 auf 0,49.

Kapillar-GC zeigt auch die Anwesenheit von signifikanten Mengen isomerer C₁₅-Alkohole und C₁₅-Formate in der Reaktionsmischung. Ihre GC-Peaks überschneiden sich teilweise, aber n-Pentadecanol und n-Pentadecylformat konnten unterschieden werden. Die kombinierten Mengen an Alkoholen und Formaten in der am

Ende vorhandenen Reaktionsmischung lag im Bereich von 14,5 bis 17,0 % der gesamten oxygenierten Produkte. Die Verhältnisse des n-Alkohols zu dem n-Alkylformat waren 2,4 bis 3,5.

Das Schwefel-GC der Reaktionsmischung zeigte, daß die meisten der Schwefelverbindungskomponenten in dem Bereich der Retentionszeit des C₁₄-Einsatzmaterials liegen. Relativ sehr geringe Mengen an Schwefel wurden im Aldehydbereich gefunden.

Die Hydroformylierungsreaktionsmischungen wurden mit belüfteter wäßriger Essigsäure wie üblich von Kobalt befreit. Sie wurden in Gegenwart von 10 % eines auf CoS/MoS basierenden Katalysators und 5 % Wasser bei 204 bar (3000 psi) im Temperaturbereich von 150 bis 170 °C hydriert. Die Reduktion der Aldehyde war in 20 Stunden vollendet. Das Schwefel-GC zeigte, daß die meisten der Schwefelverbindungen im Einsatzmaterialbereich während der Hydrierung unverändert blieben.

Die Hydrierung der Aldehydkomponenten der Reaktionsmischung wurde etwas detaillierter untersucht. Hydrierungen wurden unter Vergleichsbedingungen bei 150, 155 und 160°C unter 204 bar (3000 psi) Druck in einem gerührten 1-Liter-Autoklaven mit den oben beschriebenen Reaktionsmischungen durchgeführt. Es wurden nach 2, 5 und 20 Stunden gezogene Proben durch Kapillar-GC auf Aldehyd- und Alkoholgehalt analysiert. Die Resultate sind in Tabelle XXV wiedergegeben.

Die Werte aus der Tabelle zeigen, daß die Hydrierung mit einer mäßigen Geschwindigkeit bei allen drei Temperaturen auftritt. Die Umwandlung von n-Pentadecanal zu n-Pentadecanol beträgt 96 % oder mehr. Die Umwandlung von allen der isomeren Aldehyde beträgt minimal etwa 85 bis 90 %. (Die gesamte Umwandlung konnte nicht genau bestimmt werden, weil sich die GC-Peaks von Aldehyden und Alkoholen überschneiden. Die Überschneidung der unbedeutenderen Alkoholkomponenten wurde nicht beachtet und alle Komponenten mit kürzeren Retentionszeiten als n-Pentadecanal wurden als Aldehyde gezählt.)

Es ist zu beachten, daß die Daten aus Tabelle XXXVI eine etwas abgesunkene Aldehyd-zu-Alkohol-Umwandlung mit angestiegener Temperatur zeigen. Dies liegt offenbar an einem leichten

Absinken der Katalysatoraktivität bei den drei Experimenten mit ansteigender Temperatur. Es ist interessant anzumerken, daß die Menge an von n-Pentadecanol abgeleitetem n-Pentadecan-Sekundärprodukt mit der Temperatur von einer Konzentration unterhalb der Wahrnehmung auf eine Menge gleich 1,3 % von der des n-Pentadecanols anstieg. Es scheint so, als ob die Umwandlung von n-Alkohol zu n-Paraffin stärker temperaturabhängig ist als die Umwandlung von n-Aldehyd zu n-Alkohol.

Die hydrierten Reaktionsmischungen von der Hydroformylierung der leichten C_{14} -Fluidkoker-Gasölfraction wurden kombiniert und aufgearbeitet, um die isomeren C_{15} -Alkoholprodukte zu isolieren. Die kombinierte Mischung wurde dann mit 50 Vol.% einer 10 % wäßrigen Natriumhydroxidlösung gewaschen, um das H_2S und sämtliche Carbonsäure-Nebenprodukte zu entfernen. Diese Wäsche führte zur Bildung einer Emulsion. Die Emulsionsphase wurde hauptsächlich durch Zugabe von Xylol gebrochen. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem $MgSO_4$ getrocknet. Das Xylollösungsmittel wurde überwiegend durch Dünnschichtverdampfen im Vakuum entfernt und die restliche Flüssigkeit wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

Die fraktionierte Destillation ergab die nicht umgesetzten C_{14} -Kohlenwasserstoffe als klare farblose Flüssigkeit zwischen 61 und 72°C bei etwa 0,1 mm. Der Oxo-Produktrückstand betrug etwa 1 kg. Bei weiterer Destillation wurde das C_{15} -Alkoholprodukt zwischen 112 und 129°C bei 0,1 mm destilliert. Etwa 70 % der Oxoprodukte wurden als C_{15} -Alkoholdestillat, einer farblosen klaren Flüssigkeit, erhalten. Weitere 17 % wurden als gelbe flüssige Destillatmischung zwischen 129 und 245°C erhalten. Diese Mischung enthielt C_{15} -Alkohole und Dimere im Verhältnis 1:2. Der Rückstand betrug etwa 12 %.

Während der Destillation des C_{15} -Alkohole wurde bemerkt, daß das n-Pentadecanol bei Abkühlen aus den höher siedenden, linearen Fraktionen auskristallisierte. Die linearen Tensidalkohole können offensichtlich aus den vorliegenden Alkoholmischungen durch Kristallisation isoliert werden.

Tabelle XXV
Hydrierung der C₁₅-Aldehydkomponenten der aus C₁₄-Fluidkokernaphtha stammenden Hydroformylierungsreaktionsmischung von Billings^a

| Reaktionszeit ^b | Umwandlung zu C ₁₅ -Alkoholprodukten, bezogen auf das Verhältnis von Alkoholprodukt zu Aldehydvorläufer | | | | | |
|----------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Stunden | bei 150°C (E-7630) | | bei 155°C (E-7633) | | bei 160°C (E-7636) | |
| | Alkohol % | | Alkohol % | | Alkohol % | |
| | Normal ^c | Gesamt ^d | Normal ^c | Gesamt ^d | Normal ^c | Gesamt ^d |
| 2 | 45 | 31 | 38 | 33 | 32 | 24 |
| 5 | 68 | 54 | 62 | 50 | 58 | 44 |
| 20 | 98 | 90 | 98 | 8 | 96 | 85 |

- a) Hydrierung mit 6 Gew.% CoS/MoS-Katalysator auf Aluminiumoxidträger in Gegenwart von 5 % Wasser unter 3000 psi Druck
- b) von der Zeit, als die Mischung Reaktionstemperatur erreichte
- c) Prozentsatz von n-Pentadecanal umgewandelt in n-Pentadecanol
- d) Prozentsatz der in C₁₅-Alkohole umgewandelten C₁₅-Aldehyde, bezogen auf oxygenierte Verbindungen bis zu und einschließlich Pentadecanal.

Beispiel 41

Hydroformylierung von C₁₅-Gasöl mit 0,1 % Kobalt bei 140°C

Die zuvor beschriebene, im Vakuum destillierte, kombinierte C₁₅-Fraktion des Gasöls wurde in einer in Beispiel 20 beschriebenen Weise bei 140°C unter den Bedingungen der Beispiele 28 bis 31 hydroformyliert. Die Resultate sind in Tabelle XXVI zusammengefaßt.

Tabelle XXVI
Hydroformylierung der olefinischen C₁₅-Fraktion von Gasöl aus einem Fluidkoker in Gegenwart von 0,1 % aus Co₂(CO)₈ abgeleitetem Kobaltkatalysator mit 1/1 H₂/CO bei 204 bar (3000 psi)

| Zeit Minuten | Reaktionsmischungskomponenten, % | | Zwei überwiegende Produkte, n/i-Verhältnis ^c |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|---|
| | nicht umgesetzt | Aldehyde ^b (Alkohole) | |
| 60 | 97 | 3 | 3,14 |
| 180 | 89 | 11 | 2,87 |
| 360 | 71 | 29 | 2,76 |

- a bestimmt durch GC mit gepackter Säule
- b überwiegend Aldehyde
- c n-Hexadecanal zu 2-Methylpentadecanal

Die Daten aus der Tabelle zeigen, daß es mit der niedrigen Konzentration des verwendeten Katalysators eine lange Anlaufzeit gab. Nach einer Stunde Reaktionszeit waren weniger als 3 % der Aldehyde gebildet. In drei Stunden war die Produktbildung noch minimal. Die maximale Hydroformylierungsgeschwindigkeit wurde nach 4 Stunden erreicht, wie durch die Geschwindigkeit des Synthesegasverbrauchs angezeigt wird. Eine vollständige Umwandlung der 1-n-Pentadecen-Einsatzmaterialkomponente wurde in 5 Stunden erreicht. Nach 6 Stunden war die Menge an Produkten in der Reaktionsmischung 29 % und der Gasverbrauch war niedrig. Daher wurde die Umsetzung abgebrochen.

Die Analysen der Reaktionsprodukte zeigte hohe Selektivität zu Aldehyden. Die Menge an Alkoholen und Dimeren war jeweils etwa 1 % in der am Ende vorhandenen Reaktionsmischung. Die Haupt-Reaktionsprodukte waren n-Hexadecanal und 2-Methylpentadecanal in einem n/i-Verhältnis von 2,76. Diese beiden Produkte bildeten eine Menge von 73,5 % von allen C₁₆-Aldehydprodukten. Das meiste des Rests waren 2-Alkyl-substituierte C₁₆-Aldehyde.

Die am Ende vorhandene Reaktionsmischung wurde wie üblich von Kobalt befreit und bei 0,1 mm fraktioniert destilliert, um das C₁₆-Aldehydprodukt abzutrennen. Der Aldehyd wurde als klares gelbes flüssiges Destillat, das bei 0,1 mm zwischen 150 und 160°C siedete, unter Verwendung eines Heizbads von 150 bis 160°C erhalten. Während der fraktionierten Destillation fand eine signifikante Bildung von Aldehyd-Dimeren und -Trimeren statt. Nur 70 % der in der Reaktionsmischung vorhandenen C₁₆-Aldehyde wurden durch Destillation gewonnen.

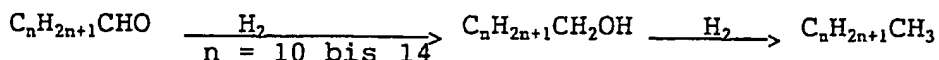
Beispiele 42 bis 46

Hydrierung der von Kokerdestillaten abgeleiteten

C₁₁- bis C₁₅-Aldehyde unter Bildung der entsprechenden Alkohole

Die kombinierten, destillierten C₁₁- bis C₁₅-Aldehydprodukte wurden in Gegenwart eines schwefelunempfindlichen, auf Kobalt/-Molybdän basierenden Hydrierkatalysators in der zuvor in den experimentellen Verfahren beschriebenen Weise hydriert. Nach etwa 24 Stunden Hydrierung bei 232°C unter 20 bar (300 psi)

Druck wurden die Reaktionsmischungen mit GC/MS auf Aldehydumwandlung analysiert (Im Fall des C₁₅-Aldehyds betrug die Reaktionszeit 48 Stunden). Es wurde gefunden, daß die Aldehyde vollständig umgewandelt waren. Die Produkte waren meistens die entsprechenden Alkohole. Es fand allerdings auch eine geringe Umwandlung zu Paraffinen statt, möglicherweise über die Haupt-Alkoholprodukte.



Die in den Beispielen erhaltenen Produktverteilungen sind nachfolgend aufgelistet:

| Beispiel Nr. | Kohlenstoffzahl des Produkts | Produktverteilung | |
|--------------|------------------------------|-------------------|----------|
| | | Alkohol | Paraffin |
| 66 | 11 | 87 | 13 |
| 67 | 12 | 87 | 13 |
| 68 | 13 | 88 | 12 |
| 69 | 14 | 89 | 11 |
| 70 | 15 | 68 | 32 |

Eine Untersuchung der Isomerverteilung der Paraffin-Nebenprodukte durch GC/MS zeigte ein höheres Verhältnis von n- zu iso-Paraffinen als das n/i der Stamm-Aldehyde. Dies zeigt, daß die n-Aldehyde und n-Alkohole bevorzugt zu Paraffinen hydriert werden. Demzufolge waren die Prozentsätze der n-Alkohole und die n/i-Verhältnisse von n-Alkoholen zu 2-Methyl-substituierten Alkoholen etwas niedriger als die n-Aldehyd-Prozentsätze und die Aldehyd-n/i-Verhältnisse der Einsatzmaterialien. Da die Hydrierung zu Paraffinen eine unbedeutende Nebenreaktion war, blieb die Reihenfolge der abnehmenden Konzentrationen von Alkoholtypen (n-, 2-Methyl-substituiert, 2-Ethyl- und mit höherem Alkyl substituierte Alkohole) die gleiche wie die der Aldehydeinsatzmaterialien.

Die Reaktionsmischungen der Hydrierungen wurden fraktioniert destilliert, um die Alkoholprodukte von den Paraffin-Nebenprodukten abzutrennen. Beide wurden als farblose flüssige Destillate mit den folgenden ungefähren Siedebereichen erhalten:

| Kohlenstoffzahl | Siedebereich, °C/mm | |
|-----------------|---------------------|-----------------------|
| | Alkoholprodukt | Paraffin-Nebenprodukt |
| 11 | 135-146/20 | 97-132/20 |
| 12 | 148-158/20 | 94-135/20 |
| 13 | 145-149/10 | 96-144/10 |
| 14 | 147-163/10 | 114-145/10 |
| 15 | 163-172/10 | 117-157/10 |

GC/MS-Untersuchungen zeigten, daß die Alkohole qualitativ die gleiche Isomerverteilung hatten wie die Stamm-Aldehyde. Die n-Alkohole und die 2-Methyl-verzweigten Alkohole waren die Hauptkomponenten. GC/MS zeigte, daß die Paraffine ohne strukturelle Isomerisierung von dem Aldehyd-Einsatzmaterial abgeleitet waren. Die paraffinbildende Nebenreaktion fand im Fall der linearen Aldehydkomponente des Einsatzmaterials mit der höchsten Geschwindigkeit statt, wie durch die vorherrschende Bildung des n-Paraffins gezeigt wird.

Semilineare Dialkylphthalat-Weichmacher

Die erfindungsgemäßen semilinearen C_{11} - bis C_{15} -Alkohole können nach bekannten Verfahren in die entsprechenden Dialkylphthalatester überführt werden. Die Alkohole werden mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt, vorzugsweise in Gegenwart einer nicht oxidierenden Säure als Katalysator, wie p-Toluolsulfonsäure, oder eines Alkyltitanats. Die resultierenden Phthalatester haben eine einzigartige Kombination von Weichmachereigenschaften, wie durch die folgenden Beispiele illustriert wird.

Beispiel 47

Semilinearer Diundecylphthalat-Weichmacher

Das semilineare Diundecylphthalat, DUP-F, und ein lineares Diundecylphthalat, Jayflex DUP, wurden mit einem Geon 30 Polyvinylchlorid und Additiven in den folgenden Proportionen vermischt: Teile auf 100 Teile PVC Geon 30, 100; Phthalatweichmacher 50; calcinierter Ton, 10; Dythal XL, 7; Stearinsäure, 0,2. Die physikalischen Eigenschaften der resultierenden weichgemachten Zusammensetzung wurden dann untersucht. Es wurden die folgenden Werte erhalten:

| | DUP-F | Jayflex DUP |
|--------------------|-------|-------------|
| Härte, Shore D | 36 | 39 |
| 100 % Modul, psi | 1890 | 2190 |
| Zugfestigkeit, psi | 3040 | 3110 |
| Dehnung, % | 325 | 302 |

Die größere Härte und Modul der DUP-F-Zusammensetzung zeigen eine verringerte Effektivität des Weichmachers. Um ähnliche physikalische Eigenschaften zu erhalten, muß eine größere Menge DUP-F verwendet werden. Da der Weichmacher geringere Kosten pro Volumen als PVC aufweist, senkt eine verringerte Effektivität des Weichmachers die Kosten des Weich-PVC's.

DUP-F und Jayflex-DUP wurden auch im Plastisoltest in den folgenden Formulierungen verglichen: Geon 121, 100; Weichmacher, 70; Mark 7101, 2. Nach Alterung bei 38°C (100°F) waren die vergleichenden Brookfield-Viskositätswerte der Plastisole:

| | | DUP-F | J-DUP |
|---------------------|------------|-------|-------|
| cps nach 2 Stunden | bei 3 UpM | 247 | 264 |
| | bei 30 UpM | 73 | 81 |
| cps nach 24 Stunden | bei 3 UpM | 144 | 144 |
| | bei 30 UpM | 196 | 196 |

Um die Verarbeitbarkeit zu bestimmen, wurde ein Hotbench-Gelierungstest und dynamische mechanische Analysen (mit 10°C/Min

und 1 rad/Min und 1 % Verformung) durchgeführt. Die Vergleichsresultate waren:

| | DUP-F | J-DUP |
|---------------------------|-------|-------|
| Gelpunkt, °C | 247 | 264 |
| Gelbeginn, °C | 73 | 81 |
| Gel vollständig, °C | 144 | 144 |
| Schmelzen vollständig, °C | 196 | 196 |

Diese Werte zeigen ein leichteres Verarbeiten für den auf Flexikoker-Alkohol basierenden Weichmacher, DUP-F.

Die Farbstabilität bei Erhitzen auf 177°C (350°F) war für die DUP-F- und J-DUP-Zusammensetzung gleich. Nur die Tieftemperatureigenschaften des semilinearen DUP-F waren denen des linearen J-DUP unterlegen. Diesbezüglich liegen die Eigenschaften des semilinearen DUP-F zwischen denen der entsprechenden verzweigten und linearen Esterzusammensetzungen.

Beispiel 48

Semilineare Didodecylphthalatester-Weichmacher

Das semilineare Dodecylphthalat, DDP-F, wurde als Weichmacher mit verzweigtem Ditridecylphthalat, J-DTDP, und verzweigtem Undecyl-decylphthalat verglichen. Weich-PVC-Zusammensetzungen wurden wie folgt formuliert: Geon 30, 100; Weichmacher, 62; Tribase EXL (Bleisilikatsulfat-Stabilisierungsmittel); CaCO₃, 15; Stearinsäure, 0,25; BPA Antioxidans, 1. Nach Mahlen bei 177°C (350°F) und Formen bei 182°C (360°F) wurden die folgenden Eigenschaften gefunden.

| | DDP-F | DTDP | UDP |
|--|-------|-------|-----------|
| Shore A Härte, 7 Tage | 84,7 | 84 | 84 |
| Shore D Härte, 7 Tage | 35,5 | 38 | 37 |
| ursprüngliche physikalische Eigenschaften, 0,040" | | | |
| Zugfestigkeit, psi | 2483 | 2555 | 2584 |
| 100 % Modul, psi | 1749 | 1856 | 1868 |
| Dehnung, % | 307 | 293 | 280 |
| Physikalische Eigenschaften nach Alterung, 0,040" 7 Tage 136°C | | | |
| beibehaltene Zugfestigkeit, % | 103 | 107 | 130 |
| beibehaltenes 100 % Modul, % | 139 | 146 | zu spröde |
| beibehaltene Dehnung, % | 64 | 56 | zu spröde |
| Gewichtsverlust, % | 4,8 | 9,7 | 14,6 |
| Clash Berg, T _b 0,070", °C | -31 | -23,3 | -27 |
| Bell-Sprödigkeit T _b 0,070", °C | -28 | -21,9 | -22 |
| Kissenvolumen-spezifischer Widerstand 0,040" ohm-cm x 10" | 0,30 | 1,68 | 1,94 |

Diese Resultate zeigen, daß das semilineare Didodecylphthalat ein guter Weichmacher ist. Sein verringerter Gewichtsverlust und niedriger Clash Berg und Bell-Sprödigkeitstemperaturen zeigen Flüchtigkeits- und Tieftemperaturcharakteristika, die verwandten verzweigten Phthalatestern überlegen sind.

Beispiel 49

Semilineare Ditridecylphthalat-Weichmacher

Der semilineare Ditridecylphthalatweichmacher, DTP-F, und ein kommerzieller verzweigter Ditridecylphthalatweichmacher, DTDP, wurden in einer im vorigen Beispiel beschriebenen PVC-Formulierung mit den folgenden Resultaten verglichen:

| | DTP-F | DTDP |
|--|-------|------|
| ursprüngliche physikalische Eigenschaften | | |
| Shore A Härte | 92 | 91 |
| 100 % Modul, psi | 1740 | 1770 |
| Zugfestigkeit, psi | 2420 | 2500 |
| Dehnung, % | 285 | 304 |
| Physikalische Eigenschaften nach Alterung 7 Tage 136°C | | |
| beibehaltene Zugfestigkeit, % | 102 | 105 |
| beibehaltene Dehnung, % | 77 | 56 |
| Gewichtsverlust, % | 2,8 | 9,6 |
| Tieftemperatureigenschaften | | |
| Clash Berg, T _b 0,070", °C | -30 | -23 |
| Bell-Sprödigkeit T _b 0,070", °C | -25 | -22 |
| Kissenvolumen-spezifischer Widerstand 40 mil, 90°C, ohm-cm x 10" | 2,2 | 9,5 |

Die Werte zeigen, daß DTP-F ein guter Weichmacher mit hervorragendem Erhalt der Dehnung und dauerhaftem Verbleiben bei hoher Temperatur und besseren Tieftemperatureigenschaften als DTDP ist.

Semilineare Tenside

Die erfindungsgemäßen semilinearen Alkohole werden nach bekannten Verfahren in neuartige Tenside überführt. Diese Verfahren sind in den entsprechenden Bänden und darin enthaltenen Referenzen der Surfactant Science Series (Tensidwissenschaftsreihen), editiert von M. J. Schick und F. M. Fowkes, herausgegeben von Marcel Dekker, Inc., New York, beschrieben, wobei Band 7, Teil 1, 1976, von W. M. Linfield anionische Tenside ("Anionic Surfactants") abdeckt, kationische Tenside ("Cationic Surfactants") in Band 4, 1970, von E. Jungermann diskutiert werden und nicht-ionische Tenside ("Nonionic Surfactants") von M. J. Schick sich in Band 1, 1966, befinden. Auf das relevante Material dieser Bände wird hier Bezug genommen.

Beispiel 50

Heptaethoxylierte semilineare Alkoholtenside

Erfindungsgemäße semilineare C_{13} - und C_{14} -Alkohole wurden in Gegenwart von Natriumhydroxid als basischem Katalysator ethoxyliert, um nicht-ionische Tenside mit durchschnittlich 9 Ethoxygruppen pro Molekül zu liefern.

$C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_9OH$ und $C_{14}H_{27}(OCH_2CH_2)_9OH$

C_{13} -F07

C_{14} -F07

Im Gegensatz zu der trägen und unvollständigen Ethoxylierung der verzweigten Aldol-Alkohole, kamen diese Ethoxylierungen leicht zur Vollendung.

Diese Tenside wurden dann mit einem in ähnlicher Weise ethoxylierten linearen C_{12} - bis C_{15} -Alkohol, Neodol 25-7, verglichen.

Die Oberflächenspannung in dynes pro cm bei 25°C (78°F) von wäßrigen Lösungen dieser Tenside bei verschiedenen Konzentrationen gemäß dem ASTM-D1331-Testverfahren waren wie folgt:

| | 0,0001 % | 0,001 % | 0,01 % |
|---------------|----------|---------|--------|
| C_{13} -F07 | 57 | 36 | 30 |
| C_{14} -F07 | 61 | 38 | 35 |
| Neodol 2507 | 5 | 34 | 30 |

Diese Werte zeigten ähnliche Verringerungen der Oberflächenspannungen bei den in der Praxis vorkommenden Konzentrationen.

Die Trübungspunkte der 1 % wäßrigen Lösungen dieser semilinearen und linearen Tenside gemäß ASTM-D2024 sind ebenfalls ähnlich:

| | Trübungspunkt | |
|-------------------------------|---------------|-----|
| | °C | °F |
| C_{13} -F07 | 40 | 104 |
| $C_{14}H_{29}(OCH_2CH_2)_9OH$ | 44 | 111 |
| Neodol 2507 | 46 | 116 |

Die Benetzungszeiten von 0,1 % wäßrigen Lösungen der semilinearen Tenside bei Umgebungstemperatur waren denen der linearen Tenside überlegen, gemäß dem Draves-Test (ASTM D2281).

| | Benetzungszeit, Sekunden | | |
|----------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 24°C | 4°C unter Trübungspunkt | 10°C über Trübungspunkt |
| C ₁₃ -F09 | 8,5 | 7,4 | 10,0 |
| C ₁₄ -F09 | 6,7 | 11,8 | 12,3 |
| Neodol 2509 | 14,0 | 11,0 | 13,5 |

Wäßrige Lösungen der semilinearen Tenside hatten gemäß dem Ross-Miles-Test eine definitiv verringerte Schaumstabilität:

| | Schaumhöhe, cm bei 50°C (122°F) | | | |
|----------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,1 % | | 1,0 % | |
| | am Anfang | 5 Minuten | am Anfang | 5 Minuten |
| C ₁₃ -F09 | 9 | 1 | 7 | 2 |
| C ₁₄ -F09 | 9 | 2 | 5 | 1 |
| Neodol 2509 | 12 | 6 | 15 | 12 |

Dies ist in vielen nicht schäumenden Anwendungen vorteilhaft.

Beispiel 51

Nonaethoxylierte semilineare Alkoholtenside

Semilineare C₁₃- und C₁₄-Tenside wurden ethoxyliert, um Tenside mit erhöhtem hydrophilen Charakter mit durchschnittlich 9 Ethoxygruppen zu liefern. Diese Tenside C₁₃-F09 und C₁₄-F09 wurden mit einem ähnlichen ethoxylierten linearen Alkohol, Neodol 25-9, in den Tests des vorherigen Beispiels verglichen. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen gezeigt:

| | Oberflächenspannung, Dynes/cm | | |
|----------------------|-------------------------------|---------|--------|
| | 0,0001 % | 0,001 % | 0,01 % |
| C ₁₃ -F09 | 52 | 40 | 33 |
| C ₁₄ -F09 | 57 | 36 | 33 |
| Neodol 25-9 | 56 | 34 | 32 |

| | Trübungspunkt bei 1 % | | Benetzungszeit, Sekunden | | |
|----------------------|-----------------------|-----|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | °C | °F | 24°C | 4°C unter Trübungspunkt | 10°C über Trübungspunkt |
| C ₁₃ -F09 | 78 | 173 | 14 | 8 | 23 |
| C ₁₄ -F09 | 74 | 165 | 16 | 9 | 9 |
| Neodol 25-9 | 74 | 165 | 19 | - | - |

| | Schaumhöhe, cm bei 50°C (122°F) | | | |
|----------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 0,1 % | | 1,0 % | |
| | am Anfang | 5 Minuten | am Anfang | 5 Minuten |
| C ₁₃ -F09 | 15 | 3 | 21 | 6 |
| C ₁₄ -F09 | 14 | 4 | 17 | 5 |
| Neodol 25-9 | 15 | 12 | 17 | 13 |

Es ist aus den Testresultaten ersichtlich, daß die Tensideigenschaften der neuartigen semilinearen Alkohole vorteilhaft in Abhängigkeit von ihrer Kohlenstoffzahl und ihrem Ethoxyierungsgrad verändert werden können. Da die vorliegenden semilinearen Alkohole leicht mit geraden und ungeraden Kohlenstoffzahlen nach Wahl hergestellt werden können, können sie oft Tenside mit optimalen Eigenschaften ohne zusätzliche Kosten liefern.

Sowohl die semilinearen Alkohole als deren ethoxylierte Derivate wurden leicht sulfatiert und sulfoniert, um anionische Tenside mit ähnlich attraktiven Tensideigenschaften zu liefern.

Die Erfindung ist durch spezifische Ausführungsformen und Beispiele beschrieben worden, es ist allerdings so zu verstehen, daß zahlreiche Änderungen und Modifikationen innerhalb der Erfindung vorgenommen werden können, ohne deren Idee und Bereich

zu verlassen, die in den folgenden Patentansprüchen definiert sind.

EP 87906897.1

Patentansprüche:

1. Hydroformylierungsverfahren, bei dem ein durchschnittlich 10 bis 20 Kohlenstoffatome pro Molekül enthaltendes olefinisches Erdöldestillateinsatzmaterial, das durch thermisches Cracken bei hoher Temperatur aus Erdölrückständen hergestellt worden ist und 1-n-Olefine als überwiegenden Typ an Olefinkomponenten sowie Schwefelverbindungen in 0,1 % Schwefel überschreitenden Konzentrationen enthält, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 50 und 250°C und Drücken im Bereich von $3,33 \times 10^5$ und 400×10^5 Pa (50 und 6 000 psi) in Gegenwart von effektiven Mengen eines Gruppe-VIII-Übergangsmetallcarbonylkomplex-Katalysators umgesetzt wird, um Aldehyde und/oder Alkohole mit semilinearem Charakter herzustellen, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Einsatzmaterial aus Vakuumrückständen hergestellt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem ein Vakuumrückstand in einer Fluidkoker- oder Flexikokeranlage gecrackt wird, um das Destillateinsatzmaterial für die Hydroformylierung herzustellen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Einsatzmaterial eine eng siedende Destillatfraktion ist und der Produktaldehyd und/oder -alkohol durch fraktionierte Destillation von den nicht umgesetzten Einsatzmaterialkomponenten abgetrennt wird.

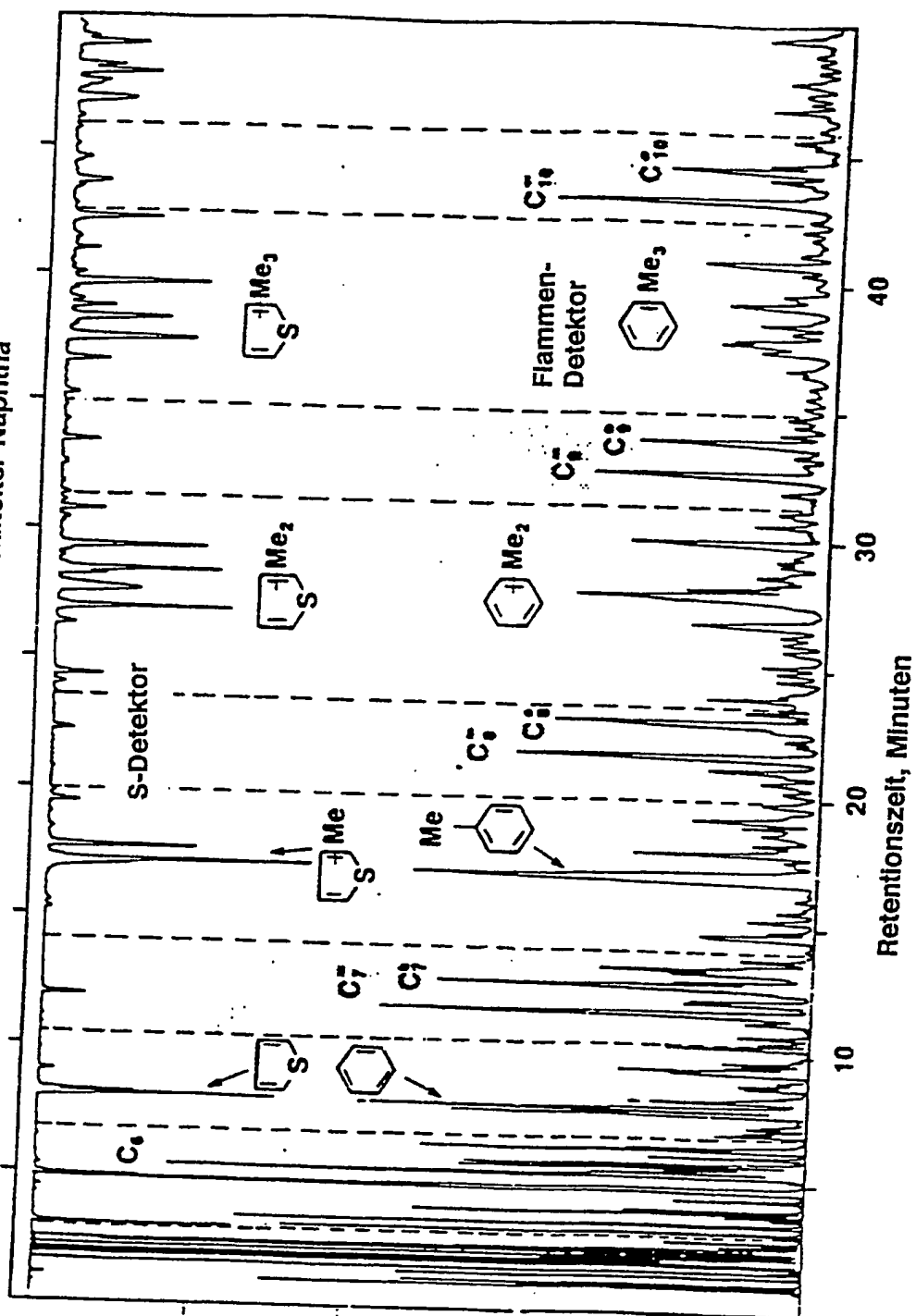
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der Katalysator ein homogener Gruppe VIII-Übergangsmetallcarbonylkomplex ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem der Komplexkatalysator mit einem dreiwertigen Phosphorliganden modifiziert ist.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das zusätzlich die Stufe des Aldolisierens des Aldehydproduktes einschließt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das olefinische, gecrackte Erdöldestillateinsatzmaterial hauptsächlich Olefine mit der gleichen Kohlenstoffanzahl enthält und mehr als 30 % der Olefine die Formel $R-CH=CH_2$ aufweisen, bei der R eine lineare Alkylgruppe ist.
9. Verfahren, bei dem die gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellten Aldehyde mit semilinearem Charakter, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen, mit einem C_1 - bis C_6 -Alkohol bei Temperaturen zwischen $15^\circ C$ und $250^\circ C$ und Drücken zwischen 0 und 333×10^5 Pa (0 und 5 000 psi) während oder nach der Hydroformylierung umgesetzt werden, um aus den Aldehyden die entsprechenden Acetale mit semilinearem Charakter herzustellen, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen.
10. Verfahren, bei dem die gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Aldehyde mit semilinearem Charakter, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen, bei Temperaturen zwischen $100^\circ C$ und $250^\circ C$ und Drücken zwischen 13,32 und 333×10^5 Pa (200 und 5 000 psi) in Gegenwart eines Metallsulfidkatalysators in effektiven Mengen mit molekularem Wasserstoff umgesetzt werden, um die entsprechenden Alkohole mit semilinearem

Charakter herzustellen, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweisen.

11. Semilineare, isomere C_{11} - bis C_{21} -Aldehydmischung, die durchschnittlich weniger als eine Alkylverzweigung pro Molekül aufweist und 15 bis 50 Gew.% n-Alkohol, 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigten Aldehyd, 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigten Aldehyd und 3 bis 20 % 2-Ethyl- und höhere 2-n-Alkyl-verzweigte Aldehyde umfaßt.
12. Semilineare, isomere, primäre C_{11} - bis C_{21} -Alkoholmischung, die durchschnittlich weniger als eine Verzweigung pro Molekül aufweist und 15 bis 50 Gew.% n-Alkohol, 3 bis 20 % 3-Methyl-verzweigten Alkohol und 3 bis 20 % 2-Methyl-verzweigten Alkohol umfaßt.
13. Weichmacher-Ester, die aus neutralen Alkylestern von ein-, zwei- oder dreibasigen Carbonsäuren und Phosphorsäuren mit einem Alkohol gemäß Anspruch 12 bestehen.

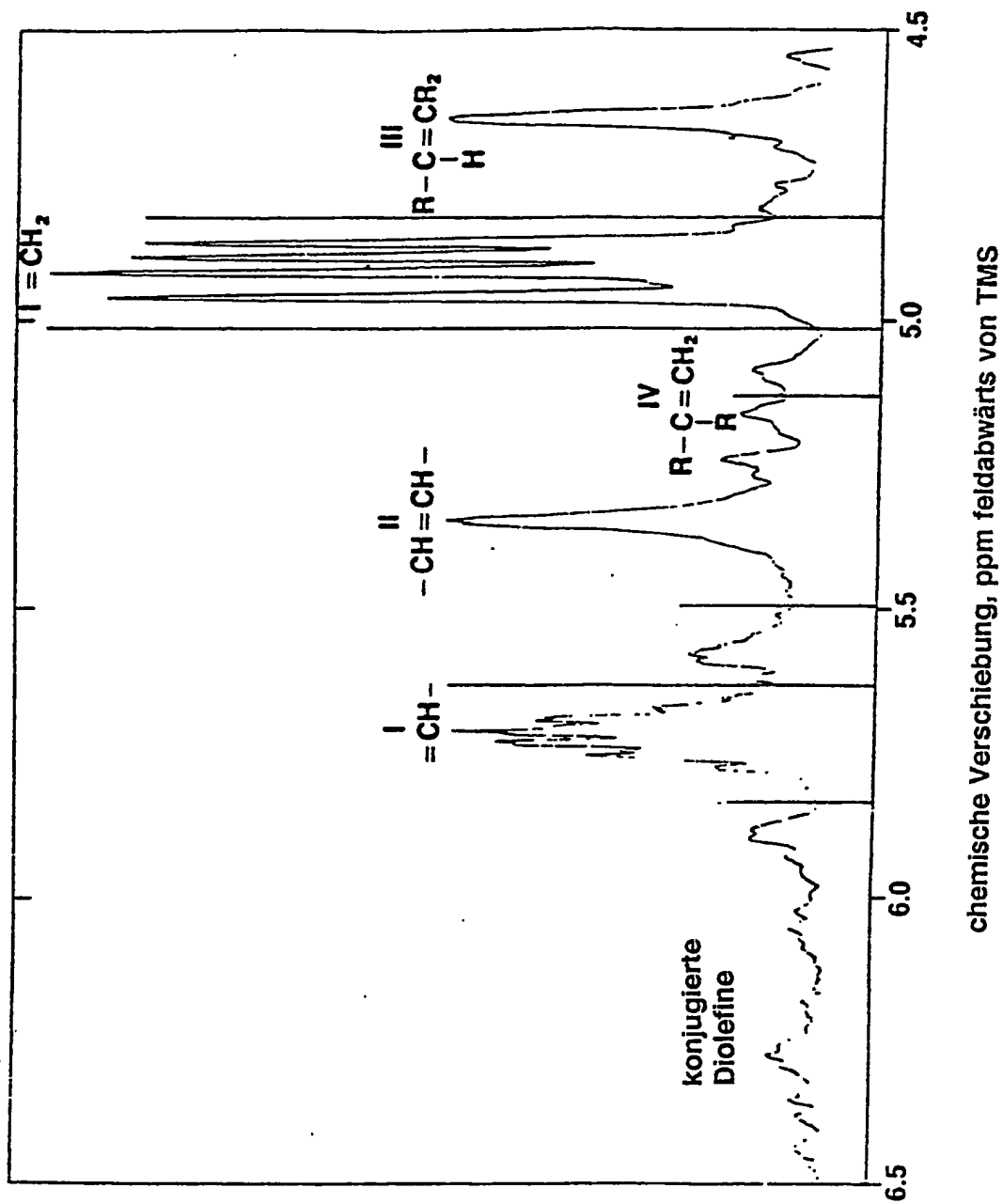
1/13

Figur 1
Kapillar-Gaschromatogramm von Flexikoker-Naphtha

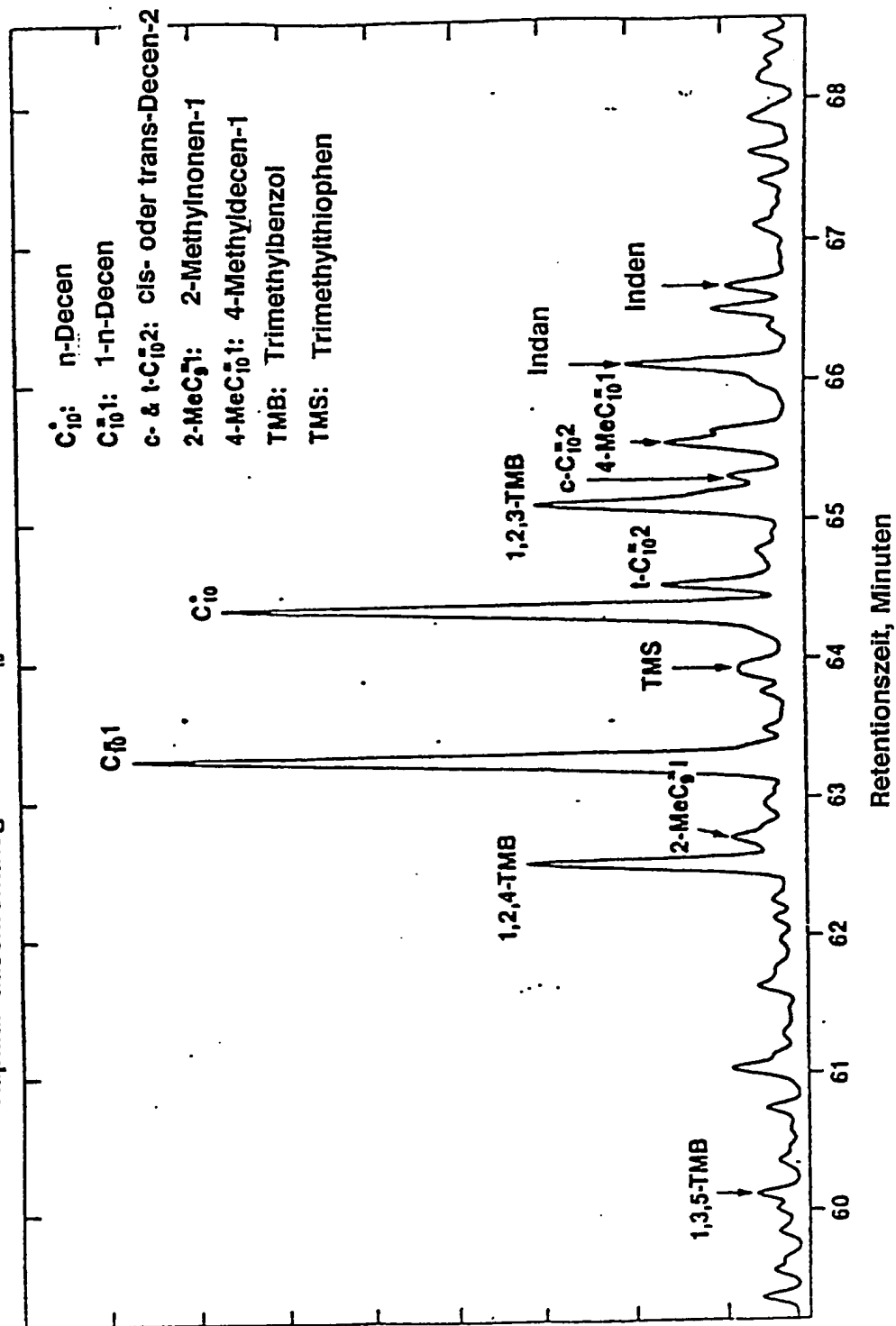


Figur 2

400 MHz ^1H -Kernresonanzspektrum des vinylischen Bereichs von Fluidkoker-Naphtha

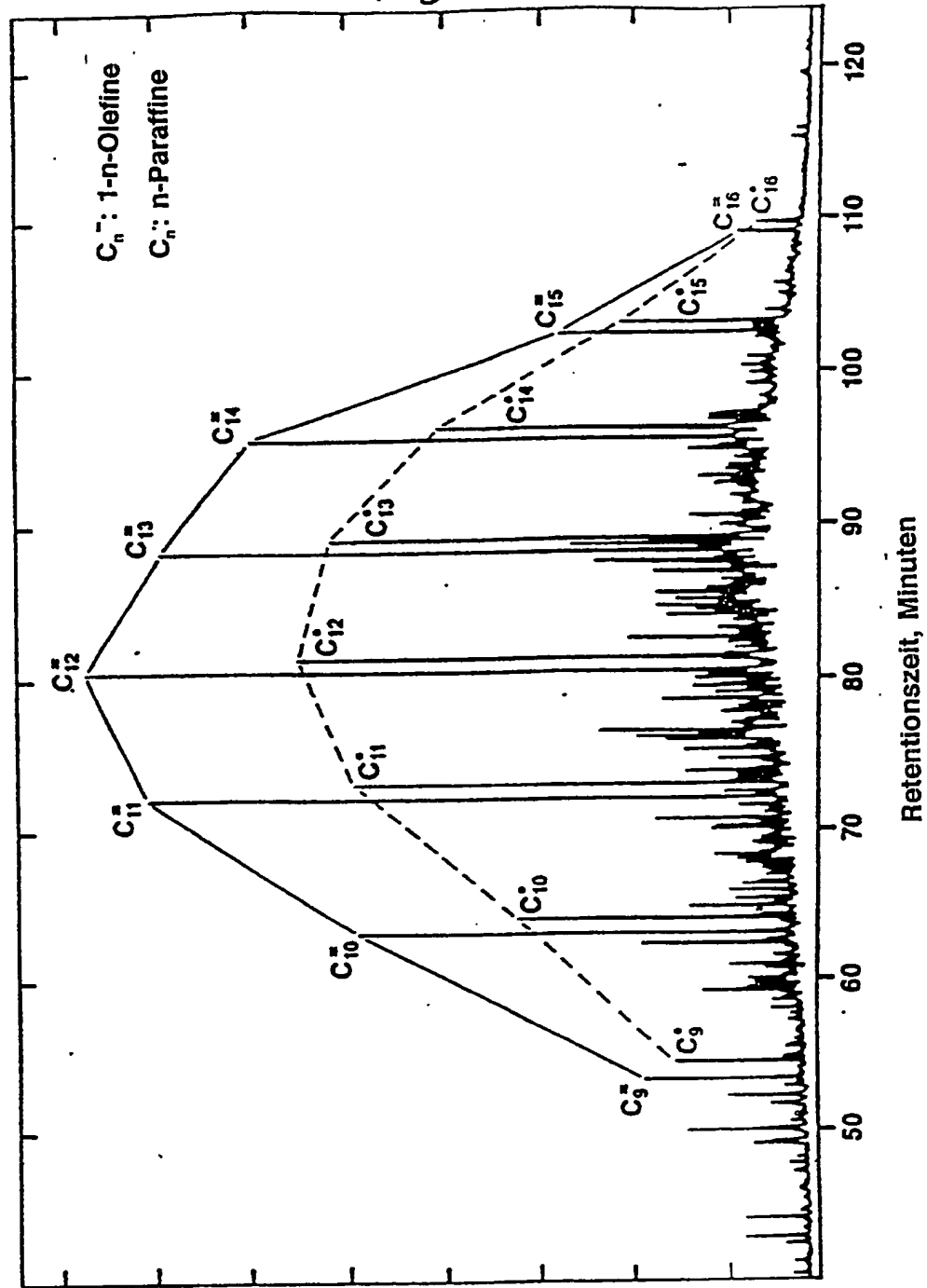


Figur 3

Kapillar-Gaschromatogramm der C₁₀-Fraktion von Fluidkoker-Naphtha

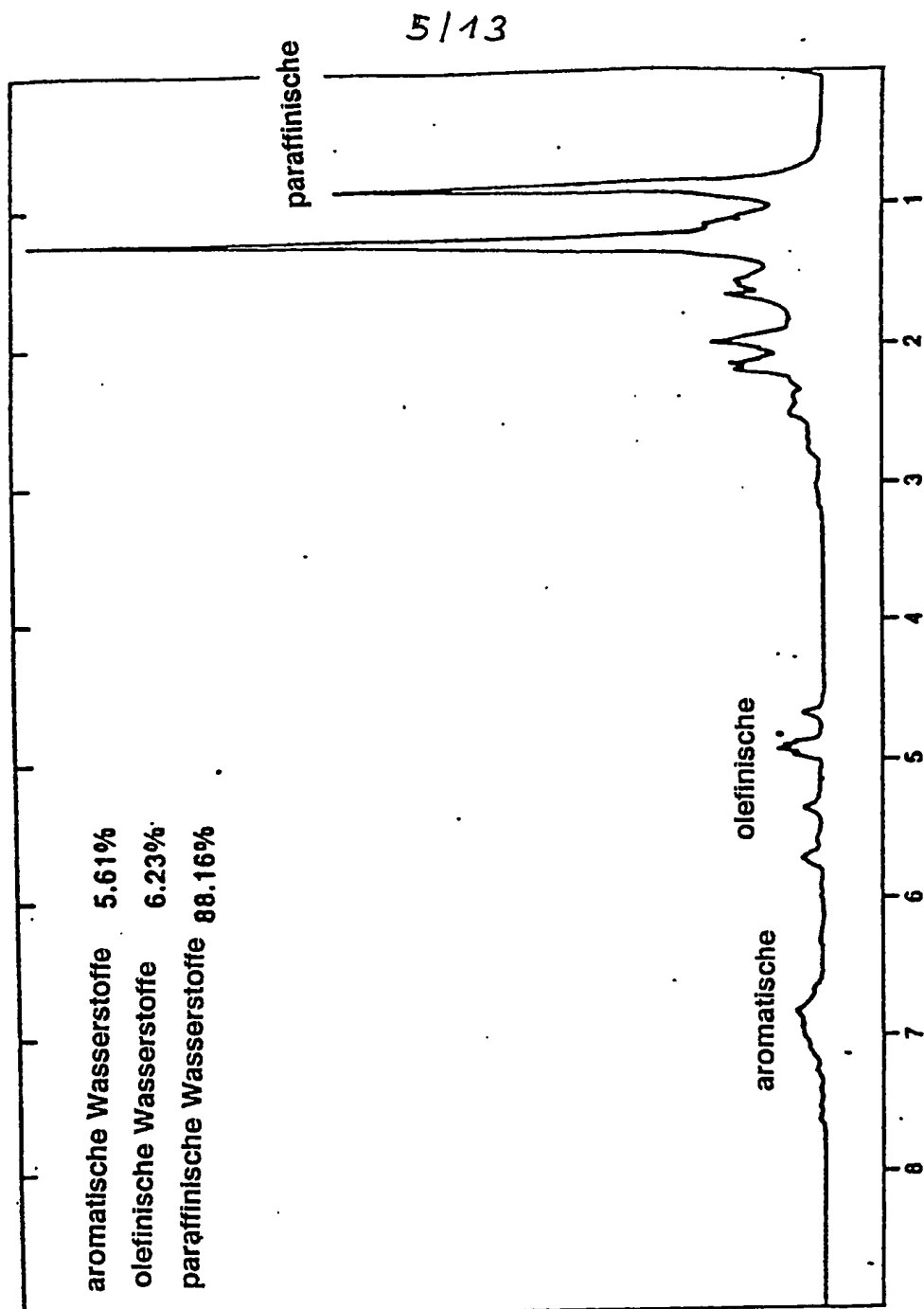
Figur 4

Kapillar-Gaschromatogramm von leichtem Fluidkoker-Gasöl



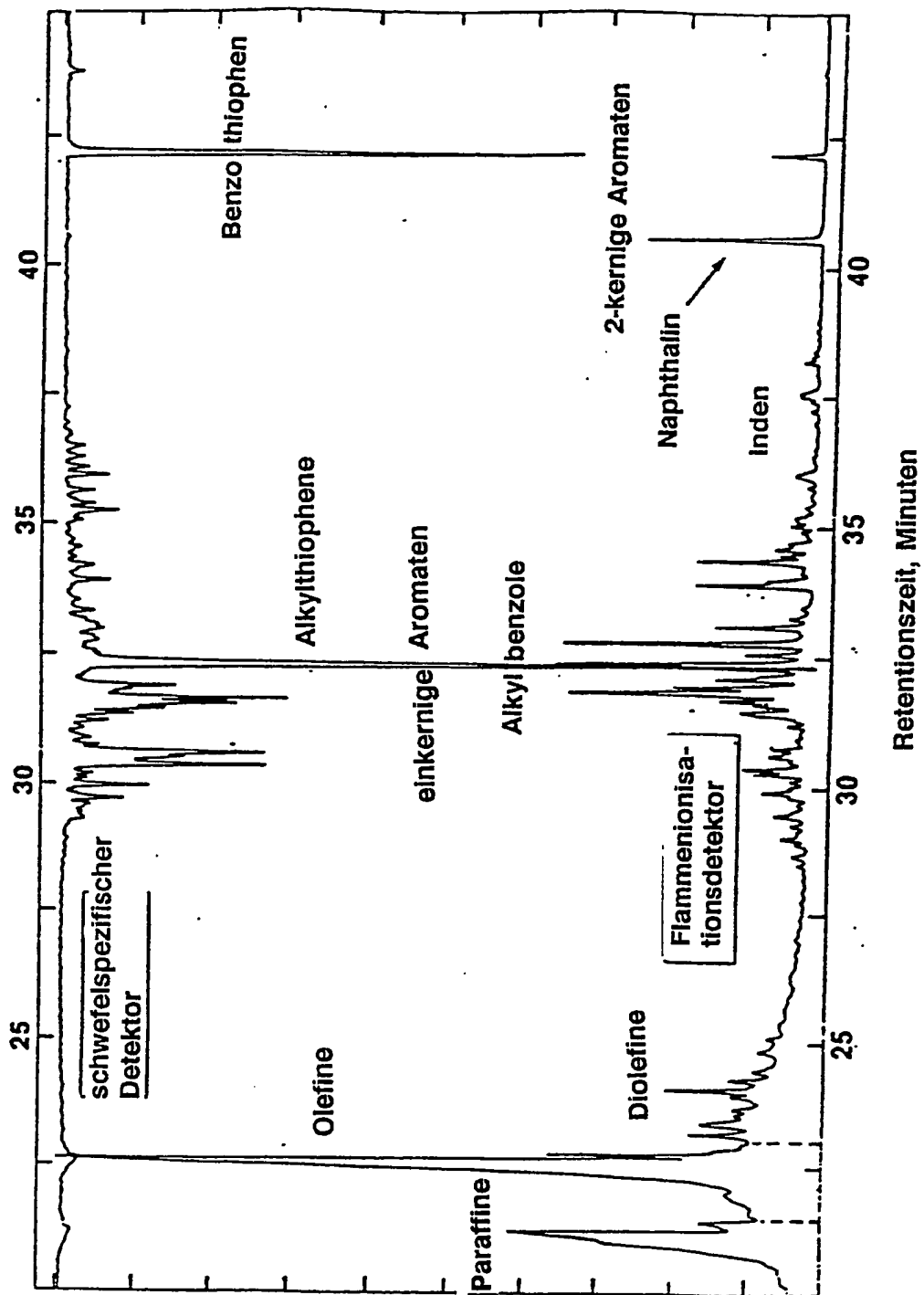
Figur 5

400 MHz ^1H -Kernresonanzspektrum von leichtem Fluidkoker-Gasöl



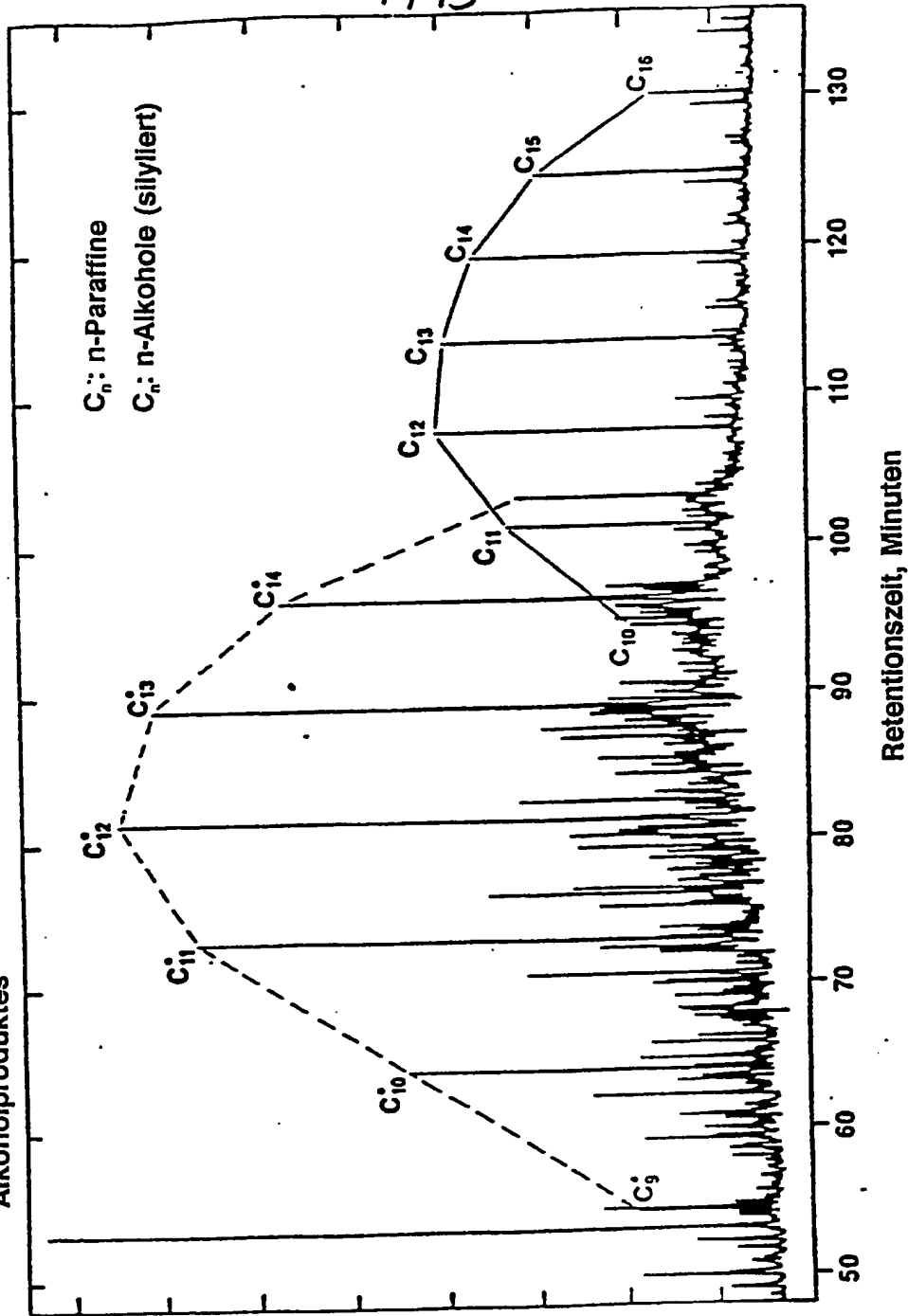
Figur 6

Kapillar-GC-Analyse von C₁₂-Fluidkokerfraktion auf polarer stationärer Phase



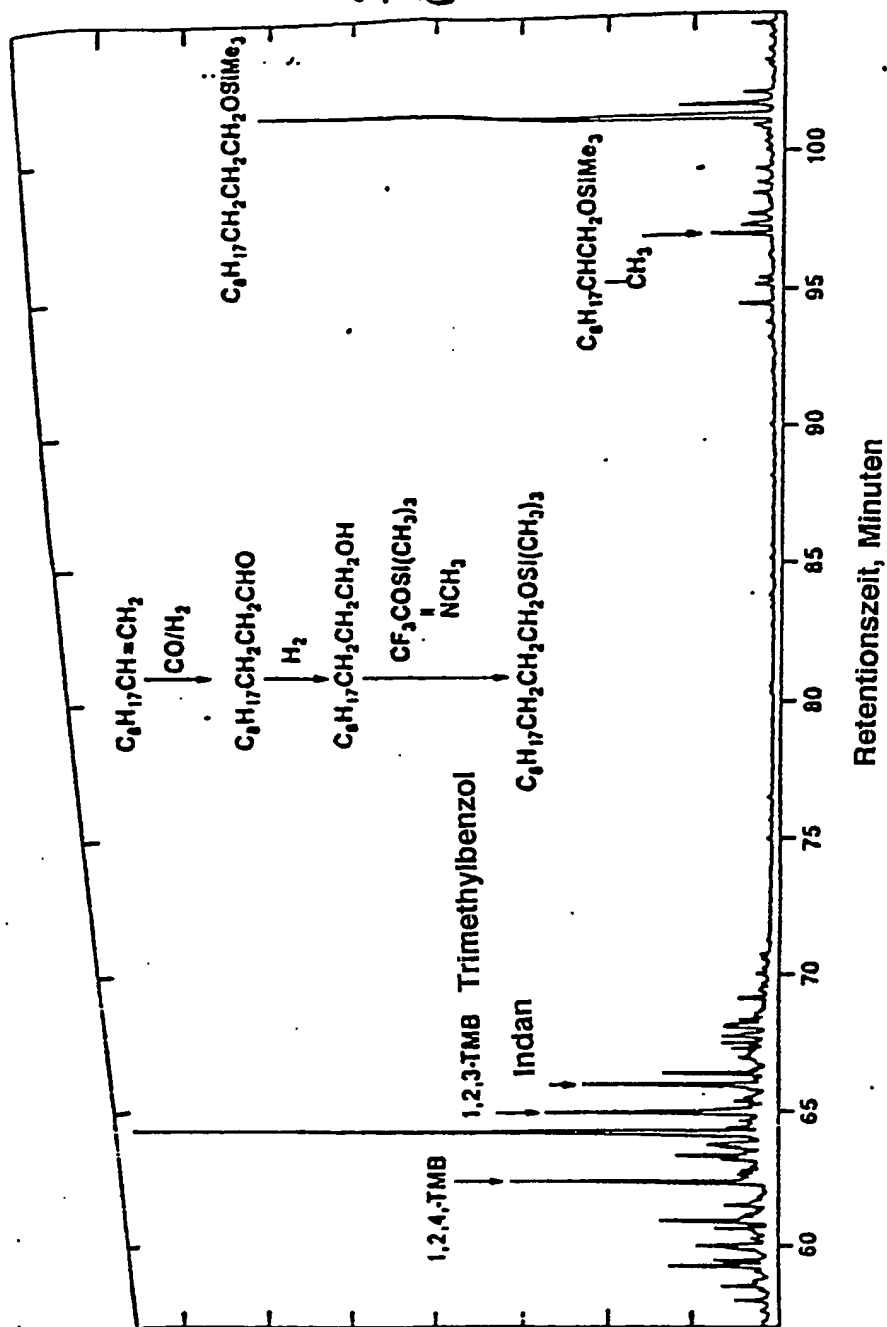
7/13

Kapillar-GC von leichter Fluidkoker-Gasölmischung nach
Hydroformylierung mit Trioctylphosphin-Kobaltkomplex und Verkappen des
Alkoholproduktes



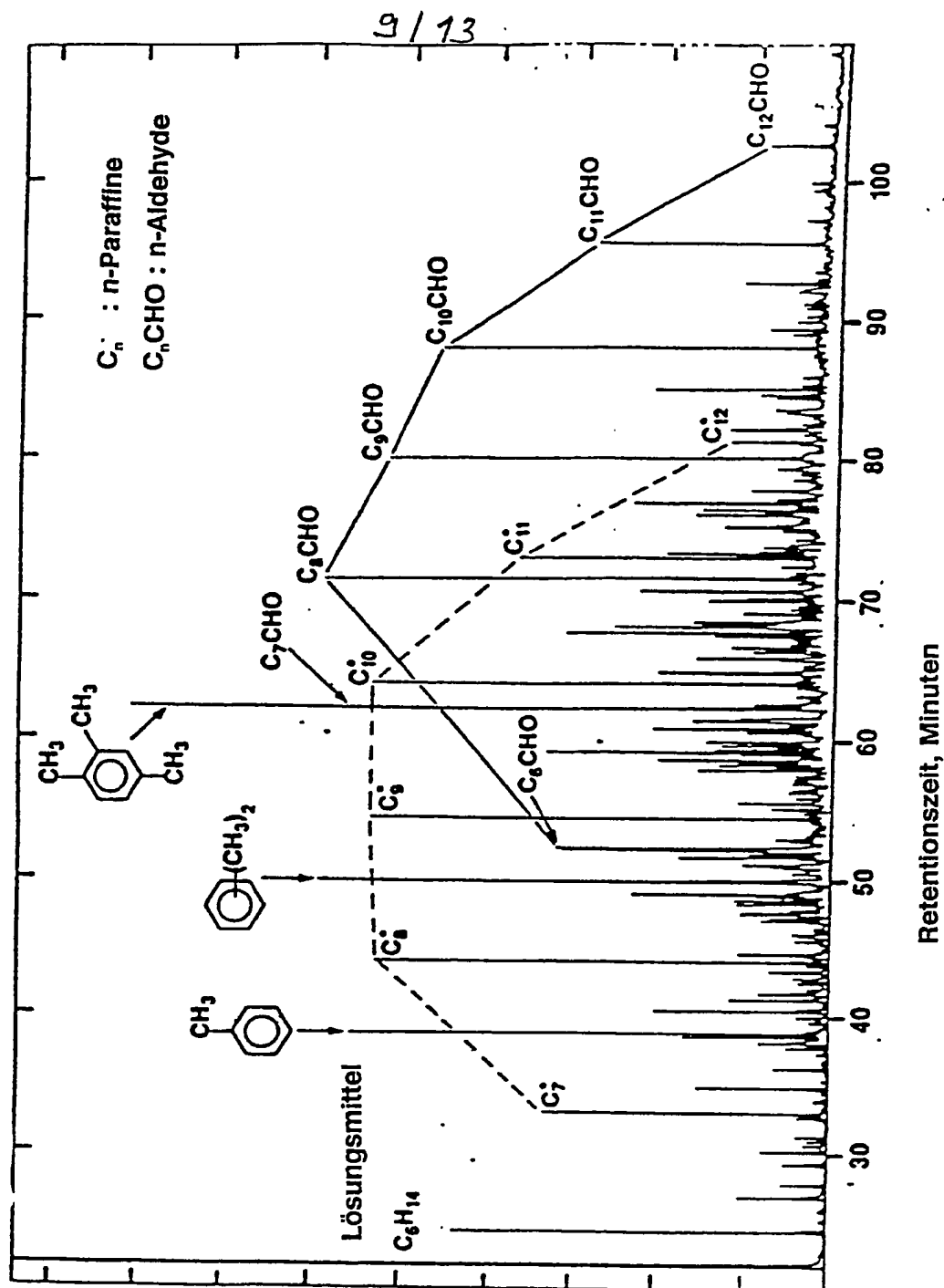
Figur 8

Kapillar-Gaschromatogramm der Mischung, die aus der C₁₀-Fraktion von leichtem Koker-Gasöl durch Hydroformylierung mit Triethylphosphin-Kobaltkomplex und Verkappen des Alkoholprodukts abgeleitet wurde



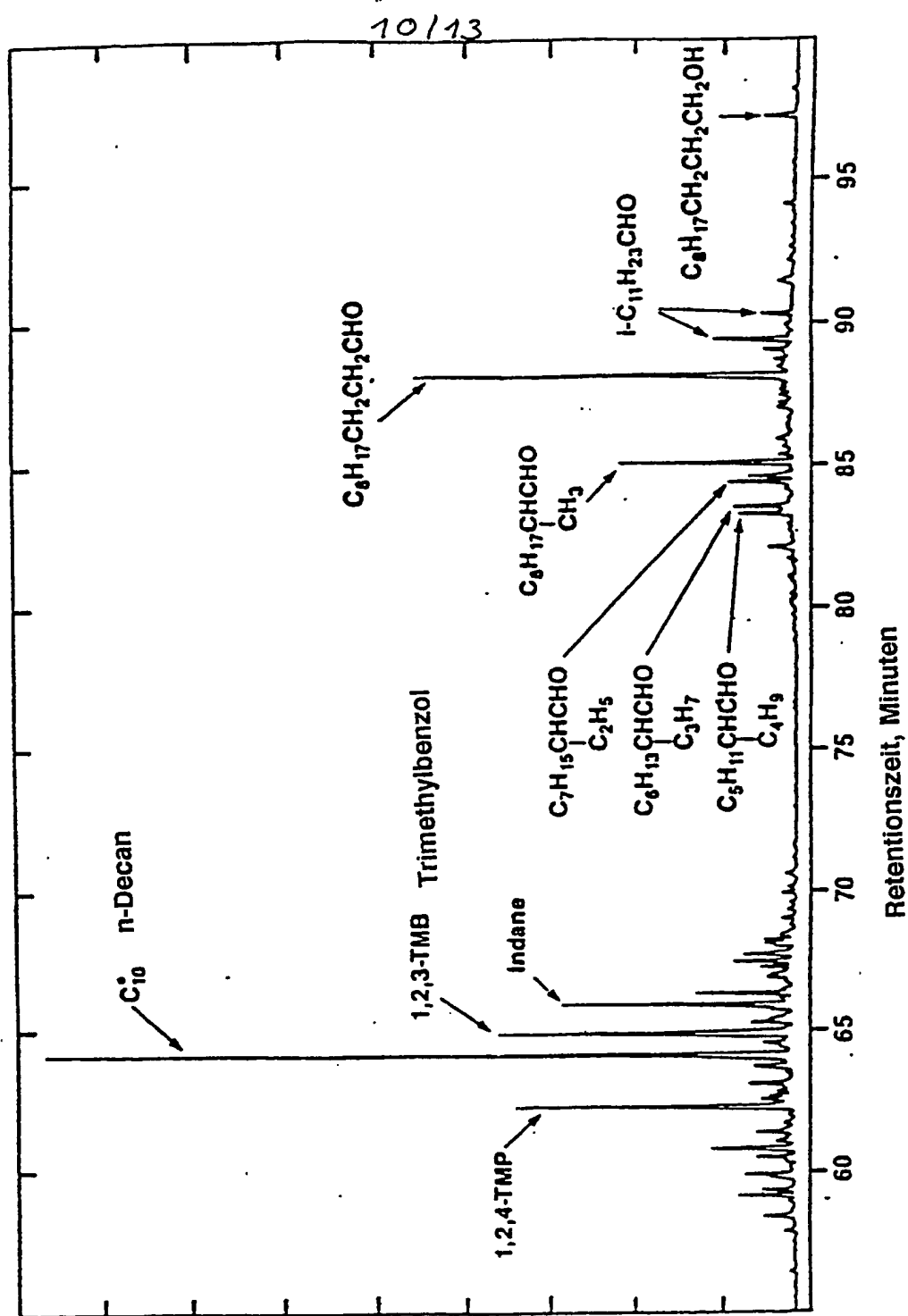
Figur 9

Kapillar-GC von Fluidkoker-Naphthamischung nach Hydroformylierung mit Kobalt



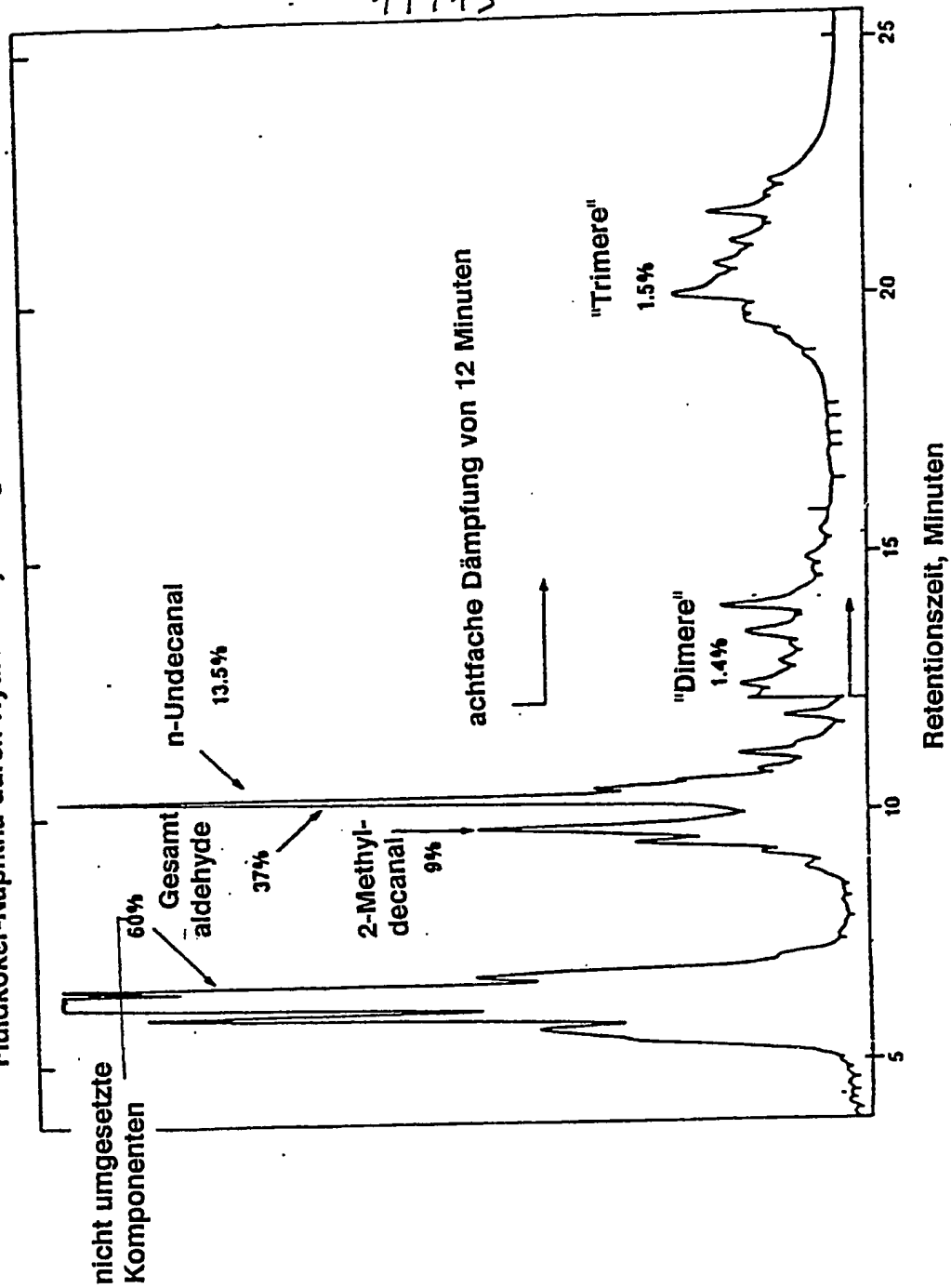
Figur 10

Kapillar-GC der Mischung, die aus der C₁₀-Fraktion von Fluidkoker-Naphtha durch Hydroformylierung mit Kobalt abgeleitet ist



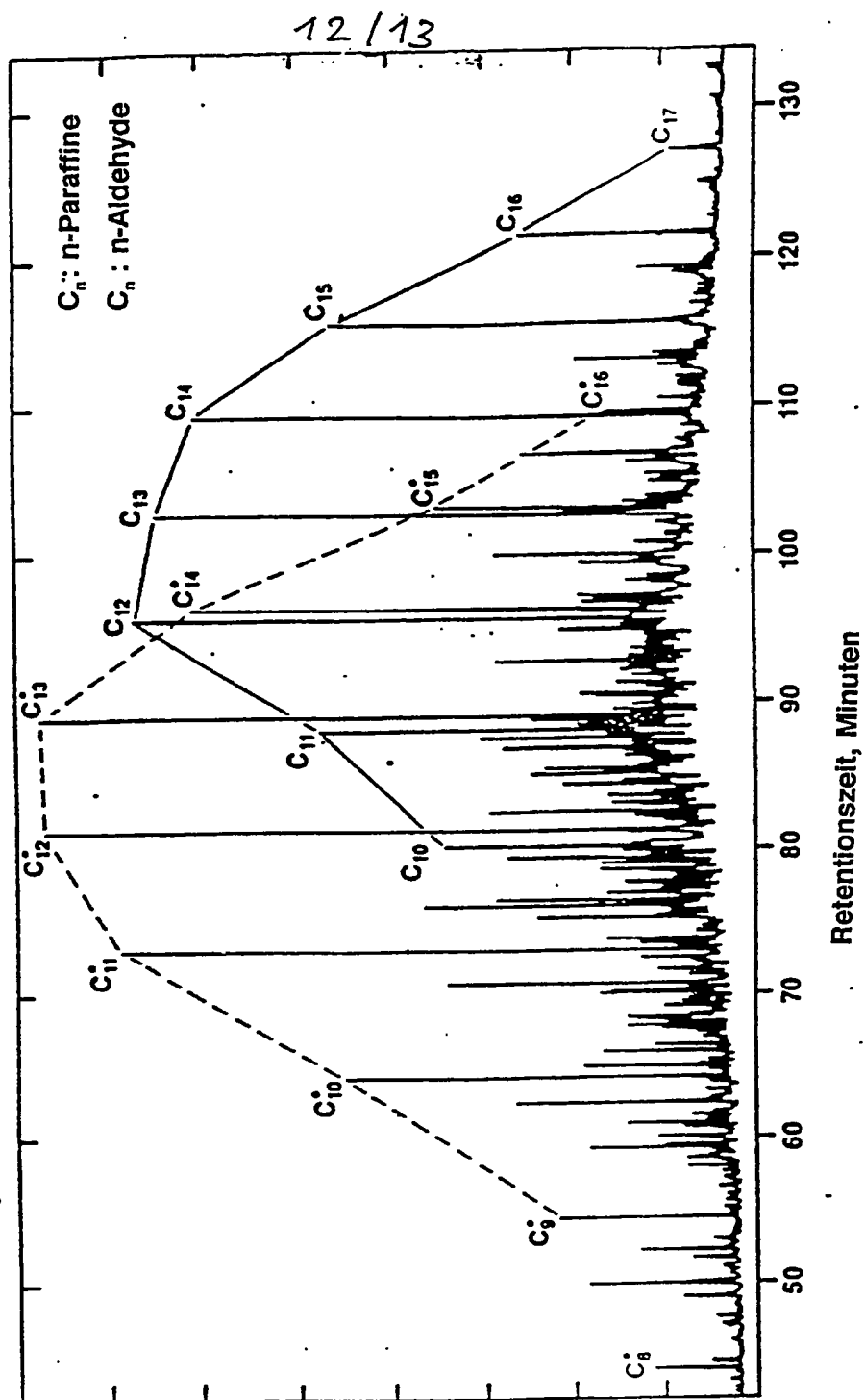
Figur 11

GC mit gepackter Säule von der Mischung, die aus der C₁₀-Fraktion des Fluidkoker-Naphtha durch Hydroformylierung mit Kobalt abgeleitet ist



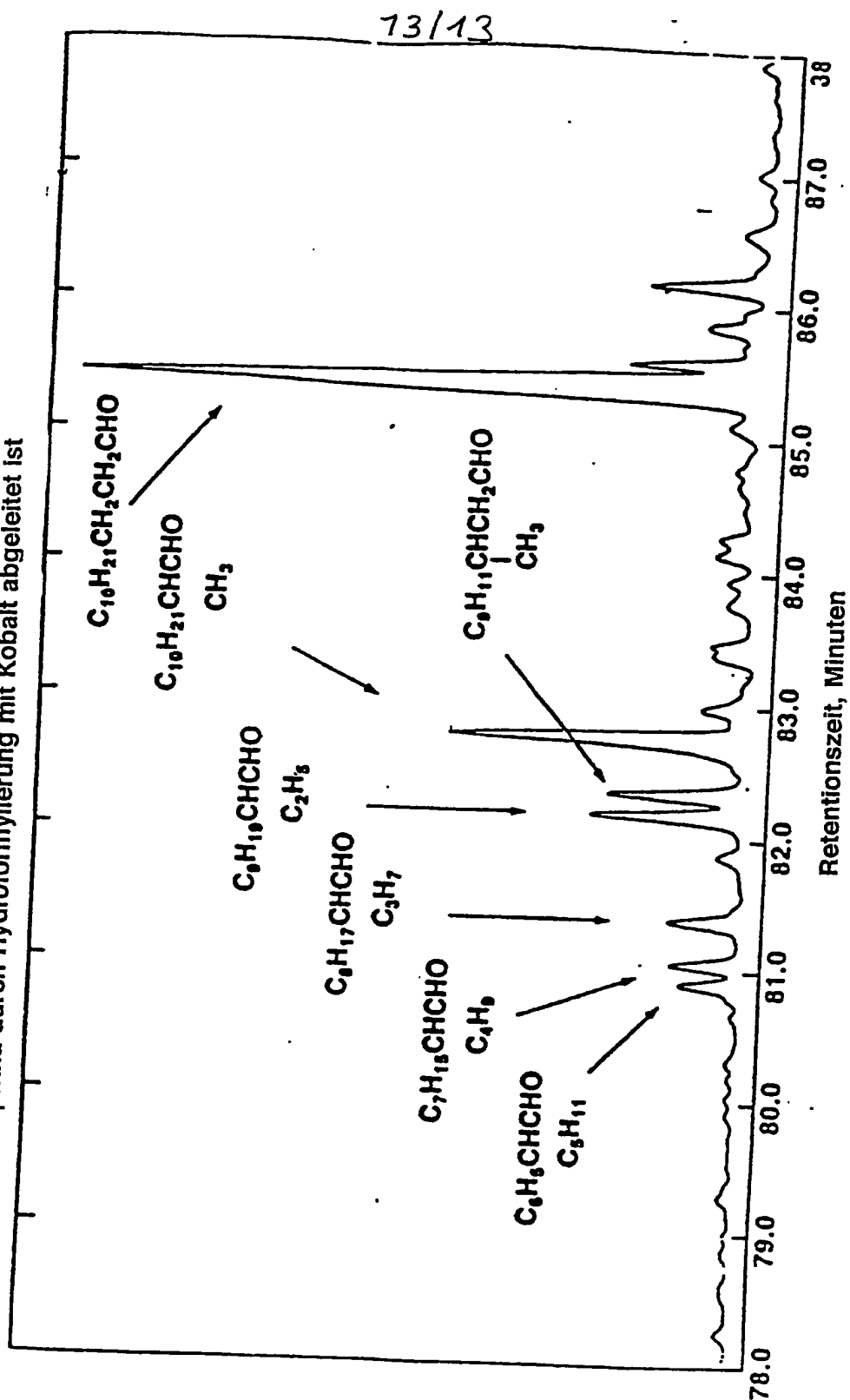
Figur 12

Kapillar-Gaschromatogramm von leichter Fluidkoker-Gasölmischung nach Hydroformylierung in Gegenwart von Kobalt



Figur 13

Kapillar-GC der C_{15} -Aldehydmischung, die aus der C_{12} -Fraktion von Fluidkoker-Naphtha durch Hydroformylierung mit Kobalt abgeleitet ist



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.